

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication :
 (à utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

2 537 984

(21) N° d'enregistrement national :

83 17518

(51) Int Cl³ : C 09 C 1/48; H 01 B 1/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 3 novembre 1983.

(71) Demandeur(s) : Société dite : DENKI KAGAKU KOGYO
 KABUSHIKI KAISHA. — JP.

(30) Priorité JP, 16 décembre 1982, n° 57-220745.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 22 juin 1984.

(72) Inventeur(s) : Junichi Nakazono, Tatsuro Iida et Akio
 Nishijima.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

(73) Titulaire(s) :

(54) Noir de carbone électriquement conducteur et composition électriquement conductrice contenant ce noir, et
 procédé pour la préparation de ce noir.

(74) Mandataire(s) : D. A. Caselonga, Josse et Petit

(57) Ce noir de carbone ayant une excellente conductivité
 électrique, est obtenu par traitement thermique d'un mélange
 de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance
 bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en car-
 bone à une température qui n'est pas inférieure à 1 000 °C et
 ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique
 de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.
 Application de ce noir pour rendre des polymères électriquement conducteurs.

FR 2 537 984 - A1

- 1 -

NOIR DE CARBONE ELECTRIQUEMENT CONDUCTEUR ET COMPOSITION
ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICE CONTENANT CE NOIR, ET PROCEDE
POUR LA PREPARATION DE CE NOIR

La présente invention concerne un noir de carbone
5 approprié pour communiquer une conductivité électrique aux
résines synthétiques et/ou aux matières du type caoutchouc
(désigné par la suite par noir extrêmement conducteur). La
présente invention concerne également une composition élec-
triquement conductrice dans laquelle ce noir de carbone est
10 incorporé à des résines synthétiques et/ou à des matières
du type caoutchouc.

Afin de donner une conductivité électrique aux rési-
nes synthétiques et/ou aux matières du type caoutchouc, on
sait dans la technique leur ajouter du noir de carbone tel
15 que par exemple du noir d'acétylène, du noir de four, du
noir de carbone (désigné par la suite par sous-produit noir
de carbone) formé comme sous-produit dans la fabrication de
gaz de synthèse, etc. En ce qui concerne les propriétés
physiques des produits noir de carbone qui sont disponibles
20 dans le commerce, voir le tableau I.

- 2 -

Tableau 1

Noir d'acétylène Marque déposée : Denka fabriqué par Denki Kagaku	Noir de four spécial marque déposée : XC-72 fabriqué par Cabot Co., Ltd., U.S.A.	Sous-produit noir marque déposée : Ketchan EC fabriqué par Nippon EC Co., Ltd.
BH	7,5	7,4
Surface spécifi- que (m ² /g)	75	225
Adsorption d'iode	103	315
		900
		602
		6,9

- 3 -

De plus, le brevet japonais publié n° 54-7516 (1979) décrit un procédé et un appareil pour la préparation du noir de carbone, où des hydrocarbures insaturés aliphatiques et aromatiques sont préchauffés à une température bien supérieure à leur température critique et sont brûlés partiellement à environ 1700°C, obtenant ainsi un noir de carbone comparable au noir d'acétylène en ce qui concerne la conductivité électrique.

Le brevet japonais publié n° 57-162752 révèle une composition électriquement conductrice obtenue en ajoutant des sels métalliques solubles dans un quelconque des solvants à base d'amide, les dérivés de la pyrrolidone et dans l'eau à un solvant intermédiaire de matières polymères résistant à la chaleur ayant un hétérocycle contenant au moins de l'oxygène ou de l'azote, et en traitant par la chaleur la solution résultante à 120-330°C dans l'air ou dans une atmosphère gazeuse, puis à 700-1000°C sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte.

A cause de sa surface spécifique étendue et de son adsorption d'iode élevée, ce noir de carbone donne une composition ayant une bonne conductivité quand on l'ajoute à des résines synthétiques et/ou à des matières du type caoutchouc.

Toutefois, il a été découvert que l'aptitude du noir de carbone à donner la conductivité, à une résine, au caoutchouc, etc., varie fortement. Certains noirs de carbone sont excellents en ce qui concerne cette aptitude, tandis que d'autres sont mauvais. En utilisant du noir de carbone ayant une aptitude à donner une plus grande conductivité, il est possible d'obtenir avec des quantités plus faibles des compositions de résine ou de caoutchouc ayant la conductivité désirée. Par conséquent, le besoin d'avoir un noir de carbone conducteur ayant une aptitude à donner une plus grande conductivité est désiré.

Bien que l'addition de noir de carbone contribue à améliorer la conductivité d'une résine ou d'un caoutchouc,

2537984

- 4 -

elle peut avoir une influence défavorable sur les autres propriétés de ces produits : par exemple il peut se produire une diminution de la coulabilité ou des propriétés mécaniques. En plus de l'aptitude à donner la conductivité, 5 on peut désirer fortement avoir d'autres propriétés.

La présente invention a pour objet principal la fourniture d'un noir de carbone qui ne possède pratiquement pas les inconvénients de l'art antérieur, et qui peut être utilisé en quantités plus faibles pour donner une conductivité équivalente à une résine, un caoutchouc, etc., sans provoquer une diminution de leurs autres propriétés, afin 10 d'obtenir ainsi des compositions électriquement conductrices avec des propriétés physiques améliorées.

Selon un aspect de la présente invention, il est 15 fourni un noir de carbone ayant une conductivité électrique excellente, qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone étant caractérisé par 20 le fait qu'il a un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

Selon un autre aspect, la présente invention fournit 25 une composition électriquement conductrice dans laquelle à 100 parties en poids de résine synthétique et/ou d'une matière du type caoutchouc sont ajoutées 5 à 100 parties en poids de noir de carbone obtenu par le traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une 30 substance bitumineuse pouvant être transformés essentiellement en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

35 Selon encore un autre aspect, la présente invention fournit un procédé pour la préparation du noir de carbone

- 5 -

électriquement conducteur qui consiste à ajouter au noir de carbone une substance organique à haut poids moléculaire et/ou une substance bitumineuse ayant des atomes de carbone liés aux molécules puis à traiter par voie thermique le 5 produit obtenu à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C.

Les objets mentionnés ci-dessus et d'autres objets et caractéristiques de la présente invention apparaîtront au fur et à mesure de la description détaillée en se référant aux dessins ci-joints, sur lesquels :

- la figure 1 est un graphique montrant la relation entre l'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistivité transversale du noir de carbone de la présente invention et des produits disponibles dans le commerce ;

15 - les figures 2-1 à 2-3 incluses sont des photographies montrant les images de diffraction des rayons X de produits disponibles dans le commerce (noir d'acétylène, "Vulcan XC-72" et "Ketchen EC" (marques déposées)) ; et

20 - la figure 2-4 est une photographie montrant l'image de diffraction des rayons X du noir de carbone de la présente invention.

Le noir de carbone électriquement conducteur de la présente invention est obtenu par craquage thermique d'un mélange de noir de carbone avec le polymère spécifique et/ 25 ou la substance bitumineuse à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C. Donc un mélange du noir de carbone de départ avec le polymère et/ou la substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température de 1000°C (désignée par la suite par "substance 30 source de carbone") est traité par voie thermique à des températures élevées.

Les substances source de carbone utilisées dans la présente invention peuvent comprendre des résines de chlorure de vinyle, des résines d'acrylonitrile, des résines de styrène, des résines de polyéthylène, des résines d'acétate de polyvinyle, des résines de copolymère éthylène/acétate

- 6 -

de vinyle, des latex de copolymères à base de styrène et de butadiène, du caoutchouc naturel, du goudron, de la poix, de l'asphalte et produits analogues.

Tout type disponible de noir de carbone peut être utilisé comme noir de carbone de départ, mais la préférence est donnée au noir d'acétylène susmentionné et au sous-produit noir de carbone, chacun ayant une certaine aptitude à donner la conductivité. La proportion de la substance source de carbone par rapport au noir de carbone de départ peut être telle que le noir de carbone conducteur contienne 1 à 30 % en poids de carbone formé par le craquage thermique de la substance source de carbone après le traitement thermique. Il en est ainsi parce qu'on obtient une conductivité insuffisante avec des quantités inférieures à 1 % en poids tandis qu'il se forme des particules plus grossières avec des quantités dépassant 30 % en poids.

Comme mentionné ci-dessus, la conductivité électrique du noir de carbone de départ est améliorée par le traitement thermique d'un mélange de noir de carbone de départ avec la substance source de carbone à une température suffisante pour que se produise la carbonisation de la substance source de carbone. La température appliquée à cette fin doit être de préférence comprise entre 1000°C et 2000°C, mais la limite supérieure de 2000°C n'est pas critique. À une température inférieure à 1000°C, on n'améliore pas suffisamment l'aptitude à donner la conductivité. Particulièrement, quand le noir de carbone de départ utilisé est un carbone sous-produit tendant à se transformer en graphite facilement, une température de 1000°C à 1600°C est de préférence appliquée car à une température supérieure à 1600°C, la graphitisation a lieu facilement de sorte qu'il se produit une perte de l'aptitude à donner la conductivité.

Afin de réaliser une dispersion suffisante de la substance source de carbone dans le noir de carbone, on peut la granuler au préalable avec un granulateur approprié en utilisant l'eau ou un solvant comme milieu, et en mélan-

- 7 -

geant le tout pour le traitement thermique ultérieur.

L'atmosphère dans laquelle le traitement thermique est effectué n'est pas critique mais la préférence est donnée à une atmosphère non-oxydante, telle que azote, hydrogène, argon, hélium, etc.

Un procédé préféré pour la préparation de noir de carbone électriquement conducteur comprend la granulation du noir de carbone de départ et de la substance source de carbone, le mélangeage du produit ainsi granulé et le traitement thermique du mélange ainsi obtenu à une température de 1000 à 2000°C, de préférence de 1000 à 1600°C dans une atmosphère non-oxydante.

Le noir de carbone conducteur obtenu selon la présente invention a une valeur minimum de pH de 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g. Quand le pH, la surface spécifique et l'adsorption d'iode sont respectivement inférieurs à 9, 40 m²/g et 50 mg/g, le noir de carbone a une faible aptitude à donner la conductivité. Quand la surface spécifique et l'adsorption d'iode dépassent respectivement 70 m²/g et 80 mg/g, par ailleurs, le noir de carbone est excellent en ce qui concerne son aptitude à donner la conductivité, mais donne une coulabilité insuffisante quand il est ajouté à la résine synthétique et/ou à la matière du type caoutchouc.

Dans la présente invention il est important que pour réaliser des effets davantage satisfaisants, la substance source de carbone soit carbonisée en phase gazeuse quand elle subit le processus du craquage thermique.

Il est également préférable d'empêcher la substance source de carbone de se disséminer et d'être ainsi perdue en la portant rapidement à la température à laquelle le traitement thermique doit être effectué.

La présente invention fournit également une composition électriquement conductrice dans laquelle le noir de carbone extrêmement conducteur est incorporé à la résine synthétique et/ou à une matière du type caoutchouc. Les

2537984

- 8 -

exemples concrets de la résine synthétique et/ou de la matière du type caoutchouc (désignées par la suite par polymère de base) sont (1) les résines thermoplastiques telles que résine de polyéthylène, copolymère éthylène/acétate de vinyle, polypropylène, styrène, chlorure de vinyle, acétate de vinyle, résine méthacrylique, résine de copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène, oxyde de polyphénylène (résine PPO), PPO modifiée, polycarbonate, polyacétal et résine de polyamide ; (2) résine thermo-durcissable telle que résine de phénol, de mélamine, d'urée, alkyde, époxy et de polyesters insaturés, et (3) matières du type caoutchouc telles que caoutchouc naturel ainsi que caoutchouc de chloroprène, copolymère styrène-butadiène, copolymère butadiène-acrylonitrile, copolymère à base d'éthylène et de propylène, copolymère séquencé styrène-butadiène, uréthane et silicone.

Dans la présente invention 5 à 100 parties en poids du noir de carbone extrêmement conducteur sont ajoutées à 100 parties en poids du polymère de base. Quand la quantité de noir de carbone extrêmement conducteur est inférieure à 5 parties en poids, il est impossible d'augmenter suffisamment la conductivité de la composition. Par ailleurs, la coulabilité de la composition devient mauvaise quand le noir de carbone est ajouté à raison de plus de 100 parties en poids.

Pour préparer la composition de la présente invention, on utilise, en plus du polymère de base et du noir de carbone extrêmement conducteur, divers additifs connus tels que plastifiants, auxiliaires donnant la conductivité tels que paillettes d'aluminium, fibres de bronze, fibres d'acier inoxydable et fibres de carbone, charges, agents renforçants, antioxydants, stabilisants à la chaleur, lubrifiants, retardateurs de flamme, agents réticulants, auxiliaires de réticulation et produits anti-UV, si nécessaire. Ces matières peuvent être mélangées ensemble au moyen d'un appareil approprié tel que mélangeur du type granulateur, mélangeur du type en V, mélanger "Henschel" ou malaxeur "Banbury", ou un

- 9 -

- dispositif de malaxage ou de malaxage/mélangeage du type en continu avec un rotor monté à l'intérieur. La composition de la présente invention peut être mise en œuvre telle qu'elle ou après avoir été transformée en gel par fusion suivie d'une granulation, en utilisant des machines de traitement telles que extrudeuse directe, presse à mouler par injection, presse à mouler par compression, machine de moulage à rouleaux, machine de moulage par rotation ou machines analogues.
- 10 Quand le noir de carbone obtenu de cette façon est ajouté à un copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 15 % d'acétate de vinyle, qui a un indice d'écoulement à l'état fondu de 35 g/10 minutes (mesuré à 200°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K 7210), une conductivité électrique élevée en termes de résistivité transversale de 1,7 à 10 ohm.cm est obtenue dans un domaine d'indice d'écoulement à l'état fondu de 1,1 à 10 g/10 minutes.
- 15 En général, l'addition de noir de carbone électriquement conducteur en quantités plus grandes entraîne la réalisation d'une conductivité électrique élevée mais influe défavorablement sur la coulabilité et rend la mise en œuvre non praticable. Au contraire, le noir de carbone selon la présente invention donne naissance à une conductivité électrique élevée dans une plage de l'indice d'écoulement à l'état fondu compris entre 0,1 et 10 g/10 minutes, plage dans laquelle la mise en œuvre est facile. Cette conductivité électrique élevée n'est pas obtenue du tout avec le noir de carbone conducteur classique. Par exemple, même avec le noir "Ketchen EC" (marque déposée par la Nippon EC Co., Ltd)
- 20 qui donne la conductivité la plus élevée parmi les autres noirs de carbone dans la plage d'indice d'écoulement à l'état fondu de 0,1 à 10 g/10 minutes, la résistivité transversale obtenue est de l'ordre de 4-50 ohm.cm qui est bien supérieure à celle obtenue avec le noir de carbone conforme à la
- 25 présente invention. (Voir figure 1).

La Demanderesse a découvert que le noir de carbone

- 10 -

selon la présente invention peut fournir une composition ayant une conductivité électrique élevée sans amener une diminution de l'aptitude à la mise en œuvre.

La présente invention fournit encore une composition comprenant 5 à 100 parties en poids du noir de carbone à conductivité électrique élevée et 1 à 100 parties en poids de fibres de carbone pour 100 parties en poids du polymère de base, ladite composition ayant une conductivité électrique élevée qui en termes de résistivité transversale est de 10^{-1} ohm.cm.

Le noir de carbone à conductivité électrique élevée obtenu selon la présente invention est ajouté à 100 parties en poids du polymère de base à raison de 5 à 100 parties en poids de préférence de 15 à 100 parties en poids. En une quantité inférieure à 5 parties en poids, la composition résultante a une faible conductivité, tandis qu'avec une quantité dépassant 100 parties en poids on ne peut pas effectuer un malaxage homogène de sorte que l'aptitude à la mise en œuvre diminue bien que certaines améliorations de la conductivité soient réalisées.

Selon la présente invention il suffit d'utiliser des fibres de carbone disponibles dans le commerce. Par exemple, sur le marché on trouve des fibres de carbone obtenues en formant une matière fibreuse à partir de polyacrylonitrile (PAN) ou de poix et en rendant la matière infusible puis en la calcinant ou en développant une phase gazeuse de gaz d'hydrocarbures thermiquement craqués. Ces fibres peuvent être utilisées seules ou en combinaison.

Les fibres de carbone sont ajoutées à 100 parties en poids du polymère de base à raison de 1 à 100 parties en poids, de préférence de 5 à 40 parties en poids. Avec une quantité inférieure à une partie en poids, des difficultés surgissent pour améliorer la résistance mécanique de la composition résultante, tandis qu'avec des quantités dépassant 100 parties en poids, il y a une diminution de la coulabilité.

2537984

- 11 -

La microstructure du noir de carbone obtenue par le procédé mentionné ci-dessus peut être analysée par diffraction des rayons X. Quand le faisceau de rayons X tombe sur le noir de carbone, la longueur interlaminaire et la 5 hauteur moyenne de chevauchement dans la direction de l'axe sont exprimées par l'analyse de la réflexion (002), et le diamètre planaire moyen dans la direction de l'axe ab est obtenu par l'analyse des bandes (100) et (110). L'image de diffraction des rayons X obtenue donne une image nette de 10 la structure interne du noir de carbone.

Les images de diffraction des rayons X des noirs conducteurs classiques "Vulcan C-72" et "Ketchen EC" sont montrées sur les photographies 2, 3 données sur les figures 2-1 à 2-3. Comme on peut le voir d'après ces photographies, 15 les anneaux de diffraction sont obscurs, ce qui signifie que la croissance des cristaux est insuffisante.

L'image de diffraction des rayons X du noir d'acétyle est montrée sur la photographie 1 d'après laquelle on peut voir que l'anneau de diffraction est clair, ce qui 20 signifie que la croissance des cristaux est suffisante.

La photographie 4 sur la figure 2-4 montre l'image de diffraction des rayons X du noir de carbone de la présente invention qui a une excellente conductivité électrique, image d'après laquelle on voit que l'anneau de diffraction est clair, ce qui signifie que les cristaux se sont développés à un degré suffisant.

On s'attend à ce que la composition de la présente invention soit utilisée pour des feuilles anti-statiques, des courroies de mise à la terre pour éliminer l'électricité statique, des antennes de communication, des structures pour faire écran aux ondes électromagnétiques, des câbles coaxiaux, des films, des générateurs de chaleur plats, des milieux d'enregistrement magnétiques, des formes électriquement conductrices, des rubans vidéo, des peintures et 35 des compositions de revêtement électriquement conductrices.

La présent invention est illustrée par les exem-

2537984

- 12 -

ples descriptifs et non limitatifs ci-après.
Exemple 1 et exemples comparatifs 1 à 3 :

5 ("Denka Vinyl SS-110S", marque déposée, fabriquée par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) 100 parties en poids de résine de chlorure de vinyle tylène ("Acétylène Black Powder", marque déposée, fabriquée par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) 100 parties en poids de noir d'acétylène sont granulées avec un mélangeur/granulateur puis 10 séchées. Le mélange sec est envoyé dans un four qui est maintenu à une température de 1300°C et rempli d'azote, et il est calciné pendant 1 heure pour obtenir 109 parties en poids de noir de carbone. Les propriétés physiques du noir de carbone sont indiquées dans le tableau 2.

15 Préparation de la composition électriquement conductrice.
30 parties en poids du noir de carbone extrêmement conducteur obtenu par le procédé précédent, et 100 parties en poids de la résine de copolymère éthylène-acétate de vinyl "NUC-3145", marque déposée, fabriquée par Nippon Yuika Co., Ltd, sont chargées dans un Laboplastograph R-60, 20 qui a une capacité de 60 ml, et sont malaxées et mélangées ensemble avec une vitesse de rotation des pales de 60 tours/minute, à une température de 120°C pendant 10 minutes. Dans les exemples comparatifs on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise les produits noirs de carbone du commerce mentionnés dans le tableau 1 à la place du noir de carbone de la présente invention.

25 Les propriétés physiques des produits résultants sont indiqués dans le tableau 2.

Exemple 2 :
on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise 30 parties en poids d'émulsion d'acétate de polyvinyle ("CH-1000", marque déposée, fabriquée par Konishi Gisuke Shoten Co., Ltd) à la place de la résine de chlorure de vinyle, ce qui donne 105 parties en poids de noir de carbone.

- 13 -

En utilisant ce noir de carbone, on répète le procédé de l'exemple 1 pour préparer une composition électriquement conductrice.

Les propriétés physiques des produits ainsi obtenus sont indiquées dans le tableau 2.

2537984

- 14 -

Tableau 2

	Exemple comparatif			
	1	2	Denka black	Vulkan XC-72
1				Ketchen EC
pH	9,6	9,2	7,5	7,4
Surface spécifique (m ² /g)	53	54	75	225
Adsorption d'iode (mg/g)	65	66	103	315
Résistivité transversale (Ω · cm)	8,1	9,0	70	15
Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	7,9	7,5	5,0	6,4
Propriétés physiques du noir de carbone	composées de la physique de la composition			
	Pas d'écoulement			

2537984

- 15 -

Exemple 3 - émulsion PAN :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'à la place de la résine de chlorure de vinyle on utilise 25 parties en poids, calculées en produits solides, d'une émulsion de polyacrylonitrile (PAN). (ayant une teneur en matière solide de 50 % et préparée par polymérisation en émulsion de l'acrylonitrile). Comme résultat, on obtient 106,8 parties en poids de noir de carbone à partir desquelles on prépare une composition électriquement conductrice de la façon décrite dans l'exemple 1.

Exemple 4 - émulsion d'asphalte :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'à la place de la résine de chlorure de vinyle on utilise 25 parties en poids, calculées en produits solides, d'une émulsion d'asphalte (ayant une teneur en produits solides de 47 %, et vendue sous la marque déposée de "PK-4" par Toa Doro Co., Ltd) ce qui donne 105,2 parties en poids de noir de carbone. A partir de ce noir de carbone on prépare une composition électriquement conductrice de la même façon que décrit dans l'exemple 1.

Les propriétés physiques du noir de carbone et des compositions obtenues dans les exemples 3 et 4 sont les suivantes :

	Propriétés physiques du noir de carbone	<u>Exemple 3</u>		<u>Exemple 4</u>	
		pH	10,1	7,6	50
25	Surface spécifique (m^2/g)	60		50	
	Adsorption d'iode (mg/g)	70		55	
30					
	Résistivité transversale ($\Omega \cdot cm$)		9,0		6,5
35	Propriétés physiques de la composition	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)		5,0	6,5

2537984

- 16 -

Exemple 5 et exemples comparatifs 4 à 6 :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise 100 parties en poids de résine de polypropylène ("BJHH-B", marque déposée, de Mitsui Toatsu Co., Ltd) à la place de la résine de copolymère éthylène/acétate de vinyle.

Dans les exemples comparatifs, on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise le noir de carbone du commerce mentionné dans le tableau 1 dans les proportions spécifiées dans le tableau 3.

Les propriétés physiques des produits obtenus sont indiquées dans le tableau 3.

- 17 -

Tableau 3

	Exemple comparatif			
	3	4 Denka Black	5 Vulcan XC-72	6 Ketchen EC
Proportion de noir de carbone (Parties en poids)	30	30	30	15
Résistivité transversale (Ω.cm)	6,6	17,1	9,0	5,3
Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	2,6	2,6	0,7	0,6
Dureté Rockwell	47,0	49,8	51,6	56,4
Résistance au choc Izod (daN.cm/cm)	7,7	5,4	3,6	1,1
Point de ramolissement Vicat (°C)	156,3	156,6	155,3	156,3
Résistance à la rupture (daN/mm²)	2,85	3,12	3,28	3,61
Allongement (%)	9,6	8,3	8,0	4,9
Propriétés physiques des compositions				

2537984

- 18 -

Exemple 6 et exemples comparatifs 7 à 9 :

le noir de carbone obtenu dans l'exemple 1 est malaxé avec une résine à base de styrène dans des proportions spécifiées dans le tableau 4, avec 0,5 parties en poids de 5 2,6-dibutyl-4-méthylphénol (BHT) et 0,5 partie en poids de tri(nonylphényl) phosphite (TNP), chacun servant d'antioxydant, et 1 partie en poids de stéarate de zinc servant de lubrifiant. Les propriétés physiques des compositions obtenues sont indiquées dans le tableau 4.

10 Dans le tableau 4, les résines de styrène A et B, toutes les deux fabriquées par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd, coule extrêmement bien, la résine de styrène résistant au choc ("HIS-3", marque déposée) et un polymère séquencé de 15 styrène/butadiène (STR-1602 marque déposée) sont mentionnés respectivement.

A titre de comparaison, le noir de carbone indiqué dans le tableau 1 est malaxé de la même façon et dans les proportions mentionnées dans le tableau 4.

2537984

- 19 -

Tableau 4

	Exemple comparatif		
	Noir de carbone de l'invention	Noir de carbone Vulcan XC-72	Ketchen EC
A	85	85	85
B	15	15	15
Noir de carbone	30	30	30
Résistivité transversale (Ω.cm)	14,4	33,4	27,4
Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min)	1,7	0,35	0,37
Dureté Rockwell (échelle R)	95.	99	99
Résistance au choc Izod (daN.cm/cm)	3,9	3,5	3,4
Résistance à la rup- ture (daN/mm ²)	2,27	2,48	2,47
Allongement (%)	4,2	2,8	2,8
Propriétés physiques des compositions (parties en poids)			
Propriétés physiques des compositions			

2537984

- 20 -

Exemple 7 et exemples comparatifs 10 et 11 :

le noir de carbone obtenu dans l'exemple 1 est ajouté à du caoutchouc de chloroprène et malaxé avec celui-ci dans les proportions mentionnées dans le tableau 5. Les propriétés physiques des compositions ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau 5. A titre de comparaison du "Denka Black" et du "Ketchen EC" montrés dans le tableau 1 sont ajoutés et malaxés dans les proportions spécifiées dans le tableau 5.

- 21 -

Tableau 5

		Exemple 5	Exemple comparatif	
		Noir de carbone de l'invention	10 Denka Black	11 Ketchen EC
Propriétés physiques	Caoutchouc de chloroprène (M-40)	100	100	100
	Acide stéarique	1	1	1
	Nokusera CZ	1	1	1
	MgO	4	4	4
	ZnO	5	5	5
	Sansera	0,5	0,5	0,5
	Noir de carbone	30	30	15
	Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$)	25	406	21
	Viscosité Mooney ML 1 + 4 (100°C)	66	70	100
	Résistance à la traction (daN/cm ²)	183	209	241
Propriétés des compositions (parties en poids)	Allongement (%)	500	470	330
	Dureté (%)	67	70	72
	Allongement permanent par compression (%)	25	27	28
	Module d'élasticité (%)	45	42	37

- 22 -

Dans le tableau 5, les substances suivantes sont utilisées.

- (1) caoutchouc de chloroprène : "Denka Chloroprène Rubber M-40", marque déposée, fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd ;
5 (2) Nokusera-CZ : "Nokusera-CZ", marque déposée, fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd (agent pour la résistance au vieillissement) ;
10 (3) Sansera : "Sansera-22", marque déposée, fabriqué par Sanshin Kagaku Co., Ltd (promoteur de vulcanisation).

Les propriétés physiques du noir de carbone utilisé dans les exemples de la présente invention et les exemples comparatifs et celles des compositions utilisant ce noir sont mesurées de la façon suivante :

15 A. Propriétés physiques du noir de carbone

- (1) pH : norme JIS K-1469
(2) surface spécifique : méthode BET
(3) adsorption d'iode : norme JIS K-6221

B. Propriétés physiques de la composition

20 (1) résistivité transversale.

Les granulés obtenus sont transformés en plaque mesurant 2 x 70 x 20 mm en utilisant une presse à mouler par injection (presse automatique à mouler par injection du type à vis, type V-15-75 (V-15-75 type Screw Type Automatic Injection Molder) fabriquée par Nippon Seikosho.
25 L'échantillon obtenu est mesuré avec un multimètre numérique ("TR 6856", marque déposée, fabriqué, par Takeda Rikén Co.,Ltd) ;

30 (2) indice d'écoulement à l'état fondu : norme JIS K-7210 ;

- (3) dureté Rockwell : norme JIS K-7202 ;
(4) résistance au choc Izod : norme JIS K-7110 ;
(5) point de ramollissement Vicat : norme JIS K-7206 ;
(6) résistance à la rupture et allongement : norme

35 JIS K-7113 ;

- (7) résistivité transversale : Japan Rubber Asso-

- 23 -

ciety : norme SRIS 2301-1968 ;

(8) viscosité Mooney : norme JIS K-6300 ;

(9) la résistance à la traction, l'allongement, la dureté, l'allongement permanent par compression et le module d'élasticité sont tous mesurés selon la norme JIS K-6301.

Préparation et mesure des échantillons de noir de carbone malaxés

(1) 100 parties de résine EVA sont malaxées avec une partie d'un agent pour la résistance au vieillissement ("Nokuraku 630F", marque déposée, fabriqué par Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd) et 30 parties du noir de carbone, en utilisant un malaxeur d'essai ("Laboplastograph R-60", marque déposée, fabriqué par Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd) à 120°C pendant 10 minutes avec une vitesse de rotation des pales de 60 tours/minute, pour obtenir ainsi un échantillon.

(2) La résistivité transversale de l'échantillon est mesurée en déterminant la résistance électrique d'une plaque de 2 mm x 20 mm x 70 mm avec un multimètre numérique ("TR-6856", marque déposée, fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd), ladite plaque étant obtenue en pressant l'échantillon sous une pression de 100 daN/cm² tout en le chauffant à 145°C.

(3) L'indice d'écoulement à l'état fondu est mesuré selon la norme JIS K-7210 à une température de 190°C sous une charge de 5 kg.

Comme le montre le tableau 6, avec le noir de carbone préparé selon la présente invention, la conductivité de celui-ci peut être améliorée considérablement sans provoquer des changements importants de la coulabilité exprimée en termes d'indice d'écoulement à l'état fondu.

Dans les exemples suivants, les pourcentages et les parties sont indiqués en poids.

Exemple 8 :

comme noir de carbone et comme substance source de carbone, on utilise respectivement le noir d'acétylène (article comprimé à 50 %, fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) et du chlorure de polyvinyle finement divisé ("SUMILIT

2537984

- 24 -

EX-A, marque déposée, fabriqué par Sumitomo Kagaku Kogyo Co., Ltd.). 25 g de chlorure de polyvinyle sont mélangés avec 100 g de noir d'acétylène et granulés humides dans un malaxeur "Henschel" (marque déposée) en ajoutant de l'eau).

- 5 Les particules obtenues sont sous la forme de sphères ayant 1 à 5 mm. Après séchage, les particules sont chargées dans un récipient qui est à son tour placé dans un four électrique, dans lequel passe de l'azote, où elles sont maintenues à 1300°C pendant 1 heure. Ensuite, le récipient est enlevé
10 du four électrique et refroidi tel quel à la température normale. Par ce traitement thermique, on obtient 105 g de noir de carbone à partir des 125 g du mélange de départ.

30 parties du noir de carbone ainsi obtenu sont malaxées avec 100 parties de copolymère éthylène-acétate de
15 vinyle ("NUC-3145" - marque déposée, résine EVA fabriquée par Nippon Yunika Co., Ltd.) pour obtenir un échantillon dont la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu (désigné simplement par MFR) sont indiqués dans le tableau 6. A titre de comparaison, le tableau 6
20 montre également les mesures faites sur un échantillon de noir d'acétylène qui a été traité à 900°C, pas traité du tout et traité à 1300°C pendant 60 minutes d'une façon similaire sans avoir ajouté une substance source de carbone.

- 25 -

Tableau 6

Expérience N°	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique	Quantité rési- duaire de la substance sour- ce de carbone (g pour 100 g de noir de carbone)	Durée min.	Mélange broyé de résine EVA - 30 PHR	
		Type	Quantité ajoutée pour 100 g de noir de carbone (g)				MFR g/10 min.	Résisti- vité transver- sale
1	Noir d' acétylène	Chlorure de polyvinyle	25	1300	60	5	7,1	2,6
2	Noir d' acétylène	Chlorure de polyvinyle	25	900	60	5,3	179	2,5
3	Noir d' acétylène	-	-	1300	60	-	53	2,2
4	Noir d' acétylène	-	-	-	-	-	64	2,8

* Exemple comparatif

- 26 -

La préparation et la mesure de l'échantillon malaxé de noir de carbone sont effectuées de la façon suivante :

(1) l'échantillon est préparé en malaxant ensemble 100 parties de résine EVA, 1 partie d'agent pour résistance au vieillissement ("Nokurakku 630F" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd.) et 30 parties de noir de carbone, dans un appareil d'essai de broyage ("Laboplastograph R-60" - marque déposée - fabriqué par Toyo Seisakusho Co., Ltd) à une température de 120°C pendant 10 minutes, les vitesses des pales étant de 50 tours/minute.

(2) La résistivité transversale de l'échantillon obtenu est mesurée en pressant celui-ci à une température de 145°C sous une pression de 100 daN/cm² pour obtenir une plaque mesurant 2 x 20 x 70 mm et en déterminant la résistance électrique de cette plaque avec un multimètre numérique (TR-6856 - marque déposée - fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd.).

(3) L'indice d'écoulement à l'état fondu est mesuré à une température de 190°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.

Avec le noir de carbone préparé selon la présente invention, la résistance électrique de celui-ci peut être considérablement améliorée sans produire de changement important dans la coulabilité représentée par l'indice d'écoulement à l'état fondu comme le montre le tableau 6. Le tableau 7 donne la quantité des échantillons de noir de carbone des expériences N° 1, 3 et 4, qui est nécessaire pour obtenir une résine EVA ayant une résistivité transversale de 10 ohm·cm, et l'indice d'écoulement à l'état fondu de cette résine.

- 27 -

Tableau 7

Expérience N°	Quantité de noir de carbone pour obtenir une résistivité transversale de 10 $\Omega \cdot \text{cm}$	MFR de la résine EVA ayant une résistivi- té transversale de 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ ($\text{g}/10 \text{ min.}$)
5	25	3,2
6*	44	0,10
7*	46	0,10

* Exemple comparatif

2537984

- 28 -

Il résulte des améliorations de l'aptitude du noir de carbone à donner la conductivité, obtenu par le procédé de la présente invention, qu'on peut diminuer considérablement la quantité de noir de carbone nécessaire pour obtenir une résine dans laquelle il est incorporé ayant la même résistivité transversale. Pour cette raison, on peut obtenir une composition de résine ayant une excellente coulabilité et par conséquent une bonne aptitude à la mise en œuvre.

Exemple 9 :
on répète le procédé de l'exemple 8 sauf qu'on utilise comme noir de carbone du "Ketchen EC" (fabriqué par Nippon EC Co., Ltd) - du sous-produit carboné modifié et du "Vulcan XC-72" (fabriqué par Cabot Co., Ltd., USA) (noir de carbone de four conducteur spécial). Le noir de carbone ainsi obtenu est malaxé avec la résine EVA pour obtenir des échantillons, dont la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu sont indiqués dans le tableau 8.

- 29 -

Tableau 8

Noir de carbone expérimental	Substance source de carbone	Condition du traitement thermique	Quantité résiduaire de la substance	Résine EVA			
				Quantité de noir de carbone (g pour 100 g de noir de carbone)	source de carbone en PHR	Résistivité transversale g/10 min.	MFR
8	Ketchen EC	Chlorure de vinyle	25	13,00	60	5,1	10
9*	Ketchen EC	-	0	-	-	-	10
10	Vulcan XC-72	Chlorure de vinyle	25	13,00	60	4,9	30
11*	Vulcan XC-72	-	0	-	-	-	30
						13,4	3,8

* Exemple comparatif.

2537954

- 30 -

Comme le montre le tableau 8, le sous-produit noir de carbone et le noir de four traités selon la présente invention montrent une aptitude à donner la conductivité améliorée sans produire de diminution importante de la coulabilité.

Exemple 10 :

on répète le procédé de l'exemple 8 sauf que le noir d'acétylène utilisé dans l'exemple 8 est utilisé comme noir de carbone, et que la substance source de carbone utilisée est constituée par du polystyrène (QP-2B - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), de l'alcool polyvinyle (K-24E - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), du polyacrylonitrile (préparé à partir de l'acrylonitrile (réactif) par polymérisation en suspension aqueuse) une émulsion de chlorure de polyvinyle ("Zeon 351" - marque déposée de Nippon Zeon Co., Ltd) et une émulsion d'asphalte (PK-4 - marque déposée de Toa Doro Kogyo Co., Ltd). Le noir d'acétylène est mélangé avec l'émulsion de chlorure de polyvinyle et l'émulsion d'asphalte en diluant l'émulsion avec de l'eau en une quantité telle que cette émulsion a la teneur en eau nécessaire pour la granulation, puis on ajoute l'émulsion ainsi diluée au noir d'acétylène, et on granule le tout directement. La quantité d'émulsion ajoutée au noir d'acétylène est déterminée en se basant sur la teneur en produit solide dans l'émulsion. Le traitement thermique est effectué dans les conditions spécifiées dans le tableau 9. Selon l'exemple 8, 30 parties du noir de carbone ainsi obtenu sont malaxés avec 100 parties de résine EVA. Le tableau 9 donne la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu des échantillons ainsi préparés.

2537984

- 31 -

Tableau 9

Expérience	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique	Quantité résiduaire de la substance source de carbone pour 100 g de noir de carbone)	Mélange broyé de résine EVA -30 PHR	MFR g/10 min.
		Type	Quantité en (g) ajoutée pour 100 g de noir de carbone				
12	Noir d'acétylène	Polystyrène	25	1500	30	12,7	9,8
13	Noir d'acétylène	Polystyrène	50	1500	30	20,0	9,9
14	Noir d'acétylène	Alcool polyvinyle	25	1500	30	3,0	15,4
15	Noir d'acétylène	Alcool polyvinyle	50	1200	30	9,8	9,6
16	Noir d'acétylène	Polyacrylo-nitrile	25	1500	30	6,8	18,4
17	Noir d'acétylène	Emulsion de chlorure de Polyvinyle	25	1300	60	5,1	8,8
18	Noir d'acétylène	Emulsion d'asphalte	25	1300	60	5,2	6,5

2537934

- 32 -

Exemple 11 :

le noir de carbone désigné dans les essais N° 1 et 3* dans l'exemple 8 est malaxé avec une résine de polypropylène (BJHHEJ-marque déposée - fabriqué par Mitsui Toatsu 5 Kagaku Co., Ltd) pour obtenir des échantillons dont la résistivité transversale, l'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistance au choc Izod sont mesurés.

(1) Les échantillons sont préparés en plaçant les matières de départ dans un malaxeur Banbury ayant une capacité de 5 l et un taux de remplissage de 80 %, puis en malaxant à 50 tours/minute pendant 1 minute, puis à 70 tours/minute pendant 4 minutes. La température est de 200 à 250°C. Les échantillons malaxés sont passés à travers un cylindre maintenus à 164°C et transformés en des feuilles ayant 5 à 15 7 mm d'épaisseur qui sont à leur tour découpées, broyées et granulées.

(2) L'échantillon pour la mesure de la résistivité transversale est préparé en moulant les granulés avec une presse à mouler par injection (presse à mouler par injection du type V-15~75 fabriquée par Nippon Seikosho Co., Ltd) en plaques mesurant 2 x 120 x 120 mm, et en les découplant en blocs mesurant 2 x 20 x 70 mm. La mesure est effectuée selon l'exemple 6.

Les échantillons pour la mesure de la résistance au choc Izod sont préparés en moulant les granulés avec une presse à mouler par injection, en découpant et en faisant une entaille en V dans les produits ainsi moulés et en traitant les produits entaillés sous la forme normalisée et aux dimensions mentionnées dans la norme JIS K-7110. La presse à mouler par injection est maintenue à 180-230°C en ce qui concerne sa partie vis et à 80°C en ce qui concerne sa partie moule. La mesure est effectuée selon la norme JIS K-7110.

2537904

- 33 -

Tableau 10

Expérience N°	Composition de résine PP		
	Noir de carbone	Quantité de noir de carbone en PHR	Résistivité transversale
		MFR g/10 min.	Résistance au choc Izod
19	Noir d'acétylène	30	6,6
			2,6
			7,7
20*	Noir d'acétylène	30	17,1
			2,6
			5,4

* Exemple comparatif.

FEB-17-1998 17:02

P.35/46

2537984

- 34 -

Exemples 12 à 16 et exemples comparatifs 12 à 15.
Un mélange granulé comprenant 30 parties en poids
de poudre de résine de chlorure de vinyle (vendue sous la
marque déposée de "Denka Vinyl ss-110s" par Denki Kagaku
Kogyo Co., Ltd), 100 parties en poids de noir d'acétylène
(vendu sous la marque déposée de "Acétylène Black Powder"
par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) et 180 parties en poids
d'eau est traité à 130°C pour obtenir du carbone craqué
par voie thermique.

Le carbone craqué, le polymère et des fibres de car-
bone sont malaxés ensemble dans les proportions spécifiées
dans le tableau 11. Plus spécifiquement, pour 100 parties
en poids du polymère, on ajoute 0,5 parties en poids de 2,6-
dibutyl-4-méthylphénol (BET) et 0,5 partie en poids de tri-
(nonylphényl)phosphite, chacun servant d'antioxydant, et une
partie en poids de stéarate de zinc servant de lubrifiant.
Le mélange résultant est malaxé pendant 8 minutes dans un
malaxeur Bonbury maintenu à 150°C puis on ajoute le carbone
craqué et on malaxe pendant 2 minutes. La composition ainsi
obtenue est transformée en feuilles sur un cylindre de 8
pouces (environ 20,32 cm) feuille qui est à son tour broyée
pour mesurer l'indice d'écoulement à l'état fondu et sa ré-
sistivité transversale. Les résultats sont indiqués dans le
tableau 11.

Note 1 :

(1) Polystyrène : "Denka Polystyrène HIS-3" - mar-
que déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.
(type résistant au choc, extrêmement coulable).

(2) ABS : "Denka ABSOR" - marque déposée - fabriqué
par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (type extrêmement coulable)

(3) Polymère séquencé SB : copolymère séquencé sty-
rène-butadiène vendu sous la marque déposée de "Denka STR
1602" par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.

(4) Sous-produit carboné : "Ketchen EC" - marque dé-
posée - fabriqué par Nippon EC Co., Ltd.

(5) Fibres de carbone :
à base de PAN : fibres coupées de 3 mm de long, vendues sous

2537984

- 35 -

la marque déposée de "Treka T-008A-003" par Toray Co., Ltd.
A base de poix : fibres coupées graphitées de 3 mm de long,
vendues sous la marque déposée de "Treka C-203 S" par Kureha
Kagaku Kogyo Co., Ltd.

5 Note 2 :

La marque X indique que le malaxage est impossible.

Note 3 :

L'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistivité transversale sont mesurées selon les procédés suivants :

10 (1) Indice d'écoulement à l'état fondu : mesuré à une température de 200°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.

15 (2) Résistance transversale : on presse une feuille à 180°C sous une pression de 100 daN/cm² pour avoir une plaque mesurant 2 x 20 x 70 mm qui est ensuite soumise à la mesure avec un multimètre numérique ("TR 6856" - marque déposée - fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd.).

2537984

- 36 -

Tableau 11

- 37 -

Exemples 17 à 19 et exemples comparatifs 16 à 18 :

on prépare des compositions électriquement conductrices en malaxant le carbone craqué utilisé dans les exemples 12 à 16 avec les constituants mentionnés dans le tableau 12, dans les proportions qui y sont spécifiées.

Dans les exemples 17 et 18 ainsi que dans les exemples comparatifs 16 à 17, le malaxage est effectué à la température normale avec un malaxeur Banbury, et des feuilles sont formées avec un cylindre. Les feuilles sont soumises à la vulcanisation sous presse à 150°C pendant 25 minutes pour avoir une épaisseur de 1,5 mm. Dans l'exemple 17 et l'exemple comparatif 18, le malaxage est effectué à une température de 120°C avec un malaxeur Banbury et la vulcanisation sous presse est effectuée à 180°C, les autres facteurs étant égaux. Les propriétés physiques des plaques de 2 mm d'épaisseur obtenues sont indiquées dans le tableau 12.

2537984

- 38 -

Tableau 12

	Proportion de la matière de départ (partie en poids)	Exemple			Exemple comparatif		
		17	18	19	5	6	7
Cacutchouc de chloroprène	100				100		
Styrène-butadiène		100				100	
Copolymère éthylène/acétate de vinyle				100			100
Acide stéarique	1	1			1	1	
Agent pour résistance au vieillissement A	1				1		
Agent pour résistance au vieillissement B			1			1	
Soufre		1,75				1,75	
MgO	4				4		
ZnO	5	3			5	3	
Promoteur de vulcanisation					30	30	30
Noir d'acétylène							
Carbone craqué par voie thermique							
Fibres de carbone (Treka-008A-003)	5	5	5				
Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$)	5	3	2	406	914	338	
Viscosité Mooney MLL+4 (100°C)	65	68		70	68		
Résistance à la traction (daN/cm ²)	205	240	115	209	246	122	
Allongement (%)	505	680	510	470	650	480	
Dureté	65	60		70	62		
Allongement permanent par compression (%)	27	64		27	64		
Module d'élasticité (%)	42	50		42	51		

2537981

- 39 -

Note 1 :

- (1) Caoutchouc de chloroprène :
"DenkaChloroprène Rubber M-40" - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.
- 5 (2) Caoutchouc de styrène-butadiène :
"Nipporu J502" - marque déposée - fabriqué par Nippon Zeon Co., Ltd.
- (3) Copolymère éthylène-acétate de vinyle :
"NUC-3145" - marque déposée - fabriqué par Nippon Nika Co., Ltd.
- 10 (4) Agent pour résistance au vieillissement A :
"Nokurakku 224" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd.
- (5) Agent pour résistance au vieillissement B :
15 "Nokusera-Oz" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd.
- (6) Promoteur de vulcanisation :
"Sansera-22" (ingrédient principal 2-mercaptop-imida-zoline)
-marque déposée - fabriqué par Sanshin Kagaku, Ltd.
- 20 (7) Fibres de carbone : "Treka T-008A-003" - marque déposée - fabriqué par Toray Co., Ltd.

Note 2 :

- Les propriétés physiques des compositions sont déterminées par les procédés suivants :
- 25 (1) Résistivité transversale :
mesurée à 200 °C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.
- (2) Viscosité Mooney :
mesurée selon la norme JIS K-6300.
- 30 (3) La résistance à la traction, l'allongement, la dureté, l'allongement permanent par compression et le module d'élasticité sont mesurés selon la norme JIS K-6301.

2537984

- 40 -

REVENDICATIONS

- 1.- Noir de carbone ayant une excellente conductivité électrique qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, et ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.
- 10 2.- Noir de carbone ayant une excellente conductivité électrique qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, et ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g et montrant une image de diffraction des rayons X donnée.
- 20 3.- Composition électriquement conductrice dans laquelle pour 100 parties en poids de résine synthétique et/ou d'une matière du type caoutchouc, sont ajoutées 5 à 100 parties en poids du noir de carbone obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant essentiellement être transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone montrant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m²/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.
- 30 4.- Composition électriquement conductrice comprenant 5 à 100 parties en poids du noir de carbone selon la revendication 1, et 1 à 100 parties en poids de fibres de carbone pour 100 parties en poids d'un polymère.
- 35 5.- Procédé pour la préparation d'un noir de carbone électriquement conducteur, caractérisé par le fait qu'il consiste à granuler un noir de carbone de départ et

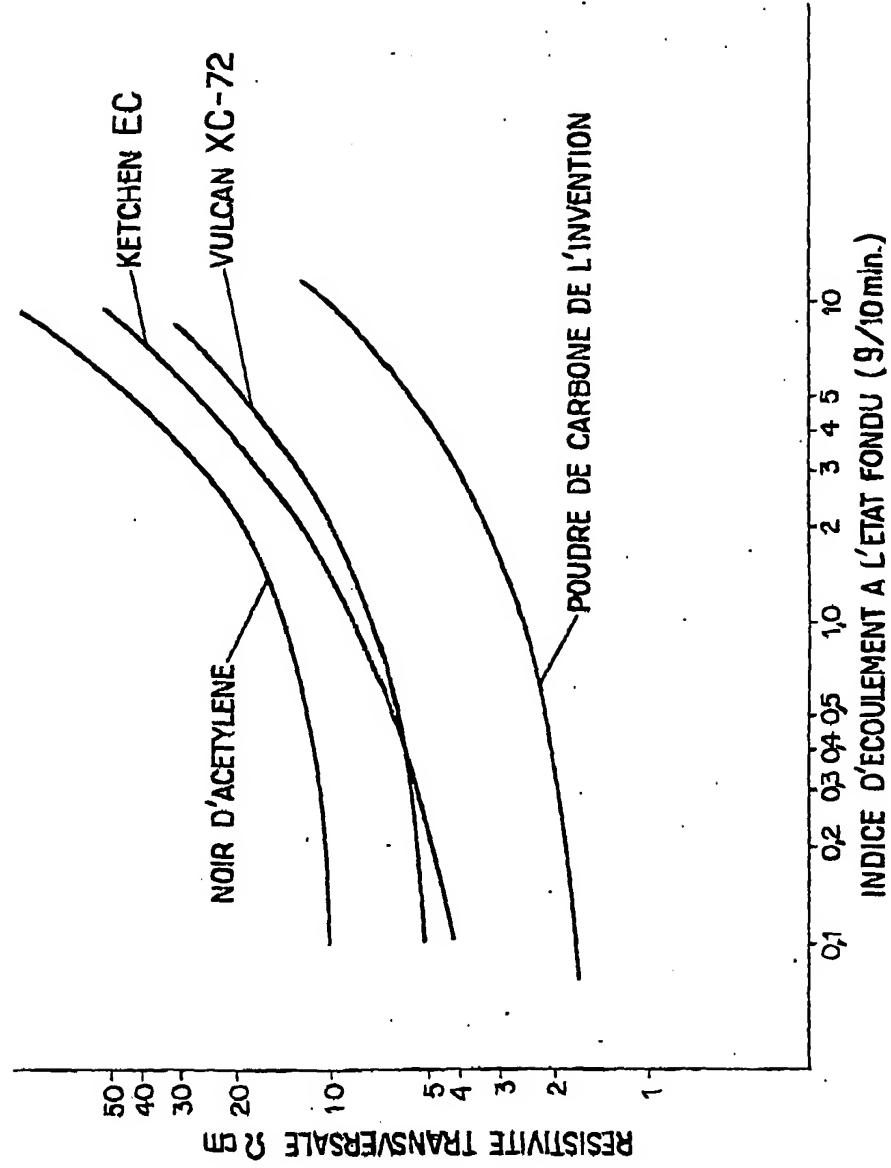
2537984

- 41 -

une substance source de carbone, à mélanger les produits ainsi granulés, et à traiter par voie thermique le mélange ainsi obtenu à une température de 1000 à 2000°C dans une atmosphère non-oxydante.

1/3

FIG. 1



2/3

2537984

FIG.2-1 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X
DU NOIR D'ACETYLENE

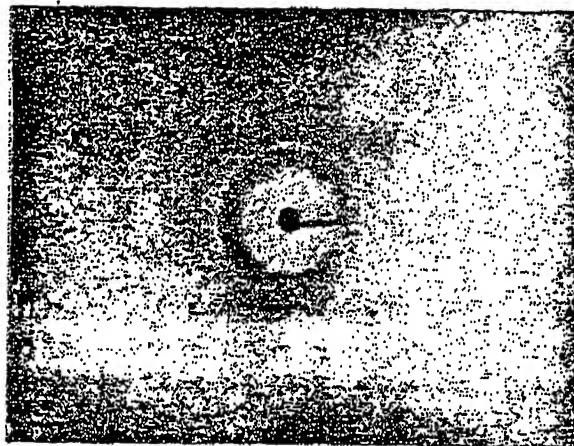
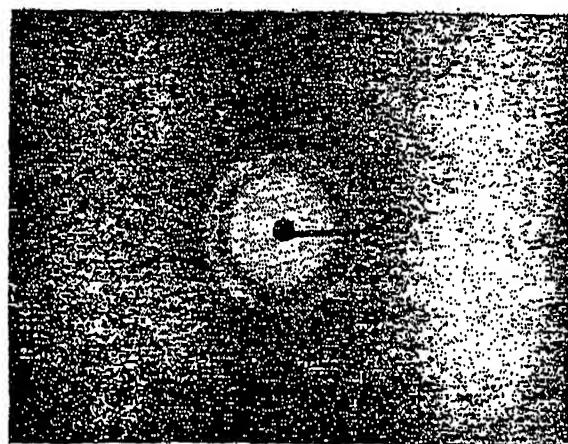


FIG.2-2 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X
DU VULCAN XC-72



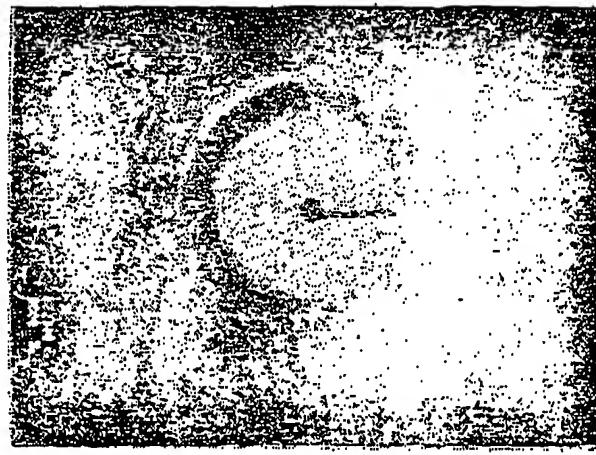
S/S

2537984

FIG.2-3 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X
DU KETCHEN EC



FIG.2-4 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X
DU NOIR DE CARBONE OBTENU PAR
LA PRESENTE INVENTION



French Patent No. 2,537,984 A1

Translated from French by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 397-61043

FRENCH REPUBLIC
FRENCH PATENT NO. 2,537,984

Int. Cl.³: C 09 C 1/48
H 01 B 1/04

Application No.: 83 17518

Application Date: November 3, 1983

Date of Public Access to Application: BOPI "Brevets" No. 25,
Application: June 22, 1984

Priority:
Date: December 16, 1982
Country: Japan
No.: 57-220745

ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON BLACK AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION CONTAINING THIS BLACK, AND PROCESS FOR PREPARATION OF THIS BLACK

Inventors: Junichi Nakazono,
Tatsuro Iida,
Akio Nishijima,
Japan

Applicant: Company known as:
Denki Kagaku Kogyo
Kabushiki Kaisha, Japan

Representative: D.A. Casalonga,
Josse et Petit

This carbon black having an excellent conductivity is obtained by thermal treatment of a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not lower than 1000°C, and which has a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g.

Application of this black for making polymers electrically conductive.

The present invention relates to a carbon black suitable for communicating electrical conductivity to synthetic resins and/or materials of the rubber type (subsequently designated by extremely conductive carbon black). The present invention also relates to an electrically conductive composition in which this carbon black is incorporated in synthetic resins and/or materials of the rubber type.

In order to give electrical conductivity to synthetic resins and/or materials of the rubber type, a known method in the technique is to add carbon black to them, for example, acetylene black, furnace black, carbon black (subsequently designated by carbon black by-product) formed as by-product in the manufacturing of synthesis gas, etc. With regard to the physical properties of the carbon black products available commercially, see Table I.

Table I*

	① Noir d'acéthylène Marque déposée : Denka Black fabriqué par Denki Kagaku	② Noir de four spécial marque déposée : XC-72 fabriqué par Cabot Co., Ltd., U.S.A.	③ Sous-produit noir marque déposée : Ketchen EC fabriqué par Nippon EC Co., Ltd.
pH	7,5	7,4	6,9
④ Surface spécifi- que (m^2/g)	75	225	900
⑤ Adsorption d'iode	103	315	602

* [Editor's note: In the tables, commas in numbers represent decimal points.]

- Key: 1 Acetylene black
Registered trademark: Denka Black
manufactured by Denki Kagaku
- 2 Special furnace black
Registered trademark: XC-72
manufactured by Cabot Co., Ltd., USA
- 3 Black by-product
registered trademark: Ketchen EC
manufactured by Nippon EC Co., Ltd.
- 4 Specific surface area (m^2/g)
- 5 Iodine adsorption

Moreover, the published Japanese Patent No. 54-7516 (1979) describes a process and an apparatus for the preparation of carbon black, in which aliphatic and aromatic unsaturated hydrocarbons are preheated to a temperature much higher than their critical temperature and are partially burned at approximately 1700°C, thus obtaining a carbon black which is comparable with acetylene black with regard to electrical conductivity.

The published Japanese Patent No. 57-162752 reveals an electrically conductive composition obtained by adding metallic salts which are soluble in any of the solvents based on amide, the derivatives of pyrrolidone and in water to an intermediate solvent of polymer materials which is resistant to heat, having a heterocycle containing at least oxygen or nitrogen, and by treating the resulting solution with heat at 120-330°C in air or in a gaseous atmosphere, and then at 700-1000°C under vacuum or in an inert gas atmosphere.

Because of its extensive specific surface area and its high iodine adsorption, this carbon black gives a composition with good conductivity when it is added to synthetic resins and/or materials of the rubber type.

However, it was discovered that the ability of the carbon black to give a resin, rubber, etc., conductivity varied greatly. Certain carbon blacks are excellent with regard to this ability, whereas others are poor. By using carbon black with an ability to confer greater conductivity, it is possible to obtain, with smaller quantities, resin or rubber compositions with the desired conductivity. Consequently, the need to have a conductive carbon black with an ability to confer greater conductivity is desired.

Although the addition of carbon black contributes towards improving the conductivity of a resin or a rubber, it can have an unfavorable influence on other properties of these products: for example, a reduction in the pouring ability or of the mechanical properties can occur. In addition to the ability to confer conductivity, other properties can be greatly desired.

The main object of the present invention is to supply a carbon black which practically does not have the disadvantages of prior art, and which can be used in smaller quantities to give equivalent conductivity to a resin, a rubber, etc., without causing a reduction of their other properties, in order thus to obtain electrically conductive compositions with improved physical properties.

According to one aspect of the present invention, a carbon black having excellent electrical conductivity is provided, which is obtained by thermal treatment of carbon black with a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not lower than 1000°C, said carbon black being characterized by the fact that it has a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g.

According to another aspect, the present invention provides an electrically conductive composition in which, to 100 parts by weight of synthetic resin and/or of a material of the rubber type, 5-100 parts by weight of carbon black are added, obtained by thermal treatment of a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not lower than 1000°C, said carbon black having a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g.

According to yet another aspect, the present invention provides a process for the preparation of the electrically conductive carbon black, which consists of adding to the carbon black an organic substance with a high molecular weight and/or a bituminous substance having carbon atoms bound in the molecules, then of thermally treating the product obtained at a temperature not lower than 1000°C.

The objects mentioned above and other objects and characteristics of the present invention will appear progressively with the detailed description in reference to the appended drawings in which:

- Figure 1 is a graph showing the relationship between the melt-flow index and the volume resistivity of the carbon black of the present invention and of the products available in commerce;
- Figures 2-1 to 2-3 inclusive are photographs showing the X-ray diffraction images of commercially available products (acetylene black, "Vulcan XC-72" and "Ketchen EC" (registered trademarks)); and
- Figure 2-4 is a photograph showing the X-ray diffraction pattern of the carbon black of the present invention.

The electrically conductive carbon black of the present invention is obtained by thermal cracking of a mixture of carbon black with the specific polymer and/or the bituminous substance at a temperature not lower than 1000°C. Therefore, a mixture of starting carbon black with the polymer or the bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature of 1000°C (subsequently designated by "carbon source substance") is treated thermally at high temperatures.

The carbon source substances used in the present invention can include vinyl chloride resins, acrylonitrile resins, styrene resins, polyethylene resins, polyvinyl acetate resins, ethylene/vinyl acetate copolymer resins, latexes of copolymers based on styrene and butadiene, natural rubber, tar, pitch, asphalt and similar products.

Any available type of carbon black can be used as starting carbon black, but preference is given to the above-mentioned acetylene black and to the carbon black by-product, each having a certain ability to confer conductivity. The proportion of carbon source substance with respect to the starting carbon black can be such that the conductive carbon black contains 1-30 wt% carbon formed by thermal cracking the carbon source substance after the thermal treatment. This is because insufficient conductivity is obtained with quantities less than 1 wt%, whereas coarser particles form with quantities exceeding 30 wt%.

As mentioned above, the electrical conductivity of the starting carbon black is improved by the thermal treatment of a mixture of starting carbon black with the carbon source substance at a temperature sufficient for carbonization of the carbon source substance to occur. The temperature applied for this purpose must preferably be between 1000-2000°C, but the limit temperature of

2000°C is not critical. At a temperature less than 1000°C, the ability to confer conductivity is insufficiently improved. In particular, when the starting carbon black used is a by-product carbon tending to be transformed easily into graphite, a temperature of 1000-1600°C is preferably applied, because at a temperature greater than 1600°C, graphitization takes place easily so that a loss of the ability to confer conductivity occurs.

In order to produce a sufficient dispersion of the carbon source substance in the carbon black, it is possible to granulate it beforehand with a suitable granulator using water or a solvent as medium, and mixing the whole for later thermal treatment.

The atmosphere in which the thermal treatment is conducted is not critical, but preference is given to a nonoxidizing atmosphere, such as nitrogen, hydrogen, argon, helium, etc.

A preferred process for the preparation of electrically conductive carbon black includes the granulation of the starting carbon black and of the carbon source substance, the mixing of the product thus granulated and the thermal treatment of the mixture thus obtained at a temperature of 1000-2000°C, preferably 1000-1600°C in a nonoxidizing atmosphere.

The conductive carbon black obtained according to the present invention has a minimum pH value of 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g. When the pH, the specific surface area and the iodine adsorption are respectively lower than 9, 40 m²/g and 50 mg/g, the carbon black has a low ability to confer conductivity. When the specific surface area and the iodine adsorption respectively exceed 70 m²/g and 80 mg²/g, furthermore, the carbon black is excellent with regard to its ability to confer conductivity, but results in an

insufficient pouring ability when it is added to a synthetic resin and/or material of the rubber type.

In the present invention, it is important, in order to produce more satisfactory effects, for the carbon source substance to be carbonized in gaseous phase when it is subjected to the process of thermal cracking.

It is also preferable to prevent the carbon source substance from being disseminated and from being lost in this way by bringing it rapidly to the temperature at which the thermal treatment must be performed.

The present invention also provides an electrically conductive composition in which the extremely conductive carbon black is incorporated in the synthetic resin and/or material of the rubber type. Concrete examples of the synthetic resin and/or material of the rubber type (subsequently designated by base polymer) are (1) the thermoplastic resins such as resin of polyethylene, copolymer of ethylene/vinyl acetate, polypropylene, styrene, vinyl chloride, vinyl acetate, methacrylic resin, resin of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, polyphenylene oxide (PPO resin), modified PPO, polycarbonate, polyacetal and polyamide resin; (2) heat hardening resin such as resin of phenol, of melamine, of urea, of alkide, of epoxy and of unsaturated polyesters, and (3) materials of the rubber type such as natural rubber as well as rubber of chloroprene, styrene-butadiene copolymer, butadiene-acrylonitrile copolymer, copolymer based on ethylene and propylene, block styrene-butadiene copolymer, urethane and silicone. In the present invention, 5-100 parts by weight of extremely conductive carbon black are added to 100 parts by weight of the base polymer. When the quantity of extremely conductive carbon black is less than 5 parts by weight, it is

impossible to increase the conductivity of the composition sufficiently. Furthermore, the pouring ability of the composition becomes poor when the carbon black is added in a proportion of more than 100 parts by weight.

In order to prepare the composition of the present invention, in addition to the base polymer and the extremely conductive carbon black, one uses various known additives such as plasticizers, auxiliary materials conferring conductivity such as flakes of aluminum, bronze fibers, stainless steel fibers and carbon fibers, loads, reinforcing agents, antioxidants, heat stabilizers, lubricants, flame retardants, crosslinking agents, crosslinking auxiliaries and anti-UV products, if necessary. These materials can be mixed together by means of an appropriate apparatus such as a granulator-type mixer, V-blender, "Henschel" mixer or "Banbury" kneader, or a device for kneading or kneading/mixing of the continuous type with a rotor mounted inside. The composition of the present invention can be used as is or after having been transformed into a gel by melting, followed by granulation, using treatment machines such as a direct extruder, injection molding press, compression molding press, roller molding machine, rotation molding machine or similar machines.

When the carbon black obtained in this way is added to an ethylene/vinyl acetate copolymer containing 15% vinyl acetate, which has a melt-flow index of 35 g/10 min (measured at 200°C under a load of 5 kg according to the standard JIS K 7210), a high electrical conductivity in terms of volume resistivity of 1.7-10 Ω·cm is obtained in the range of melt-flow index of 1.1-10 g/10 min.

In general, the addition of the electrically conductive carbon black in greater quantities leads to the production of a high electrical conductivity but unfavorably influences the pouring ability and makes working of it unfeasible. On the contrary, the carbon black according to the present invention gives rise to a high electrical conductivity in a range of melt-flow index between 0.1-10 g/10 min, a range in which processing is easy. This high electrical conductivity is not at all obtained with the conventional conductive carbon black. For example, even with the black "Ketchen EC" (registered trademark of the Nippon EC Co., Ltd.), which confers the highest conductivity out of the other carbon blacks in the range of melt-flow index 0.1-10 g/10 min, the volume resistivity obtained is on the order of 4-50 $\Omega \cdot \text{cm}$, which is much higher than that obtained with the carbon black according to the present invention (see Figure 1).

The applicant has discovered that the carbon black according to the present invention can provide a composition with high electrical conductivity without leading to a reduction of the ability to be processed.

The present invention also provides a composition containing 5-100 parts by weight of the carbon black with high electrical conductivity and 1-100 parts by weight of carbon fibers per 100 parts by weight of base polymer, said composition having a high electrical conductivity which, in terms of volume resistivity, is $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

The carbon black with high electrical conductivity obtained according to the present invention is added to 100 parts by weight of the base polymer in a proportion of 5-100 parts by weight and preferably 15-100 parts by weight. In a quantity less than 5 parts by weight, the resulting composition has a low conductivity,

whereas with a quantity exceeding 100 parts by weight, it is not possible to do a homogeneous kneading so that the ability to be processed decreases although certain improvements in conductivity are made.

According to the present invention, it is sufficient to use carbon fibers available commercially. For example, on the market, one finds carbon fibers obtained by forming a fibrous material from polyacrylonitrile (PAN) or from pitch and making the material unmeltable, then calcining it or developing a gaseous phase of thermally cracked hydrocarbon gases. These fibers can be used alone or in combination.

The carbon fibers are added to 100 parts by weight of the base polymer in a proportion of 1 to 100 parts by weight and preferably 5-40 parts by weight. With a quantity less than 1 part by weight, difficulties arise for improving the mechanical resistance of the resulting composition, whereas with quantities exceeding 100 parts by weight, there is a reduction of the pouring ability.

The microstructure of the carbon black obtained by the process mentioned above can be analyzed by X-ray diffraction. When the X-ray beam falls on the carbon black, the interlaminar length and average height of overlapping in the direction of the axis are expressed by analysis of the (002) reflection, and the average planar diameter in the direction of the axis ab is obtained by the analysis of the (100) and (110) bands. The X-ray diffraction image obtained gives a clear image of the internal structure of the carbon black.

The X-ray diffraction images of the conventional conductive carbon blacks "Vulcan C-72" and "Ketchen EC" are shown in photographs 2, 3 given in the Figures 2-1 to 2-3. As can be seen

according to these photographs, the diffraction rings are dark, which means that the growth of the crystals is insufficient.

The X-ray diffraction image of acetylene black is shown in photograph 1 according to which it is possible to see that the diffraction ring is light, which means that the growth of the crystals is sufficient.

Photograph 4 in Figure 2-4 shows the X-ray diffraction image of the carbon black of the present invention which has an excellent electrical conductivity, said image according to which it is seen that the diffraction ring is light, which means that the crystals developed sufficiently.

It is expected for the composition of the present invention to be used for antistatic sheets, grounding belts for eliminating static electricity, communications antennas, structures for making a screen for electromagnetic waves, coaxial cables, films, flat heat generators, magnetic recording media, electrically conductive foundations, video tapes, electrically conductive paints and coating compositions.

The present invention is illustrated by the descriptive and nonlimiting examples hereafter.

Example 1 and Comparative Examples 1-3

Preparation of the carbon black

30 parts by weight of vinyl chloride resin ("Denka Vinyl SS-110S trademark, made by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 100 parts by weight of acetylene black ("Acetylene Black Powder", registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) and 180 parts by weight of water are granulated with a

mixer/granulator and then dried. The dry mixture is sent in a furnace which is maintained at a temperature of 1300°C and filled with nitrogen, and it is calcined for 1 h in order to obtain 109 parts by weight of carbon black. The physical properties of the carbon black are indicated in Table II.

Preparation of the electrically conductive composition

30 parts by weight of the extremely conductive carbon black obtained by the preceding process, and 100 parts by weight of the ethylene/vinyl acetate copolymer resin "NUC-3145," registered trademark, manufactured by Nippon Yuika Co., Ltd., are loaded into a Laboplastograph R-60, registered trademark, manufactured by Toyo Seisakusho Co., Ltd., which has a capacity of 60 mL, and are kneaded and mixed together with a speed of rotation of the blades of 60 rpm, at a temperature of 120°C for 19 min.

In the comparative examples, the process of Example 1 is repeated, except that one uses the commercial carbon black products mentioned in Table I instead of the carbon black of the present invention.

The physical properties of the resulting products are indicated in Table II.

Example 2

The process of Example 1 is repeated, except that one uses 30 parts by weight of polyvinyl acetate emulsion ("CH-1000," registered trademark, manufactured by Konishi Gisuke Shoten Co., Ltd.) instead of the vinyl chloride resin, which gives 105 parts by weight of carbon black.

Using this carbon black, the process of Example 1 is repeated in order to prepare an electrically conductive composition.

The physical properties of the products thus obtained are indicated in Table II.

Table II

		(1) Exemple		(2) Exemple comparatif		
		1	2	Denka black	2 Vulkan XC-72	3 Ketchen EC
(3) Propriétés physiques du noir de carbone	pH	9,6	9,2	7,5	7,4	6,9
	Surface spécifique (m ² /g)	53	54	75	225	900
	Adsorption d'iode (mg/g)	65	66	103	315	602
(4) Propriétés physiques de la composition	Résistivité transversale (Ω.cm)	8,1	9,0	70	15	1,5
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	7,9	7,5	5,0	6,4	(9) Pas d'écoulement

Key: 1	Example
2	Comparative example
3	Physical properties of the carbon black
4	Physical properties of the composition
5	Specific surface area (m^2/g)
6	Iodine adsorption (mg/g)
7	Volume resistivity ($\cdot cm$)
8	Melt-flow index (g/10 min)
9	No flow

Example 3 - PAN emulsion

The process of Example 1 is repeated, except that instead of the vinyl chloride resin, one uses 25 parts by weight, calculated in terms of solids, of a polyacrylonitrile emulsion (PAN) (having a solids content of 50% and prepared by emulsion polymerization of acrylonitrile). As result, one obtains 106.8 parts by weight of carbon black from which one prepares an electrically conductive composition in the manner described in Example 1.

Example 4 - asphalt emulsion

The process of Example 1 is repeated, except that instead of the vinyl chloride resin, one uses 25 parts by weight, calculated in terms of solids, of an asphalt emulsion (having a solids content of 47% and sold under the registered trademark "PK-4" by Toa Doro Co., Ltd.), giving 105.2 parts by weight of carbon black. From this carbon black, one prepares an electrically conductive composition in the same manner as described in Example 1.

The physical properties of the carbon black and of the compositions obtained in Examples 3 and 4 are the following:

Propriétés physiques du noir de carbone
 (3)

Propriétés physiques de la composition
 (4)

	(1) Exemple 3	(2) Exemple 4
pH (5)	10,1	7,6
Surface spécifique (m^2/g) .	60	50
Adsorption d'iode (mg/g) (6)	70	55
Résistivité transversale ($\Omega \cdot cm$) (7)	9,0	6,5
Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.) (8)	5,0	6,5

- Key:
- 1 Example 3
 - 2 Example 4
 - 3 Physical properties of the carbon black
 - 4 Physical properties of the composition
 - 5 Specific surface area (m^2/g)
 - 6 Iodine adsorption (mg/g)
 - 7 Volume resistivity ($\Omega \cdot cm$)
 - 8 Melt-flow index (g/10 min)

Example 5 and Comparative Examples 4-6

The process of Example 1 is repeated, except that one uses 100 parts by weight of polypropylene resin ("BJHH-B," registered trade mark, of Mitsui Toatsu Co., Ltd.) instead of the ethylene/vinyl acetate copolymer resin.

In the comparative examples, the process of Example 1 is repeated, except that one uses the commercial carbon black mentioned in Table I in the proportions specified in Table III.

The physical properties of the products which are obtained are indicated in Table III.

Table III

Propriétés physiques des compositions	Exemple ① 3	② Exemple comparatif		
		4 Denka Black	5 Vulcan XC-72	6 Ketchen EC
Proportion de noir de carbone . ③ (Parties en poids)	30	30	30	15
④ Résistivité transversale ⑤ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6,6	17,1	9,0	5,3
⑥ Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	2,6	2,6	0,7	0,8
⑦ Dureté Rockwell	47,0	49,8	51,6	56,4
⑧ Résistance au choc Izod (daN·cm/cm)	7,7	5,4	3,6	1,1
⑨ Point de ramolissement Vicat ($^{\circ}\text{C}$)	156,3	156,6	155,3	156,3
⑩ Résistance à la rupture (daN/mm ²)	2,85	3,12	3,28	3,61
⑪ Allongement (%)	9,6	8,3	8,0	4,9

- Key: 1 Example 3
2 Comparative example
3 Proportions of carbon black (parts by weight)
4 Physical properties of the compositions
5 Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
6 Melt-flow index (g/10 min)
7 Rockwell hardness
8 Izod impact strength (daN \cdot cm/cm)
9 Vicat softening point ($^{\circ}\text{C}$)
10 Breaking resistance (daN/mm 2)
11 Elongation (%)

Example 6 and Comparative Examples 7-9

The carbon black obtained in Example 1 is kneaded with a resin based on styrene in the proportions specified in Table IV, with 0.5 part by weight of 2,6-dibutyl-4-methylphenol (BHT) and 0.5 part by weight of tri(nonylphenyl)phosphite (TNP), both used as antioxidant, and 1 part by weight of zinc stearate used as lubricant. The physical properties of the compositions obtained are indicated in Table IV.

In Table IV the styrene resins A and B, both manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., pour extremely well, the styrene resin resistant to impact ("HIS-3," registered trademark) and a block polymer of styrene/butadiene (STR-1602 registered trademark) are mentioned respectively.

For comparison, the carbon black indicated in Table I is kneaded in the same way and in the proportions mentioned in Table IV.

Table IV

		(1) Exemple 4	(2) Exemple comparatif		
		(3) Noir de carbone de l'invention	Noir de carbone (4)	Vulcan XC-72	Ketchen EC
(5)	Composition (parties en poids)	A	85	85	85
	Résine à base (7) de styrène	B	15	15	15
	Noir de carbone (8)	30	30	30	15
	Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$) (9)	14,4	33,4	27,4	12,4
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min) (10)	1,7	0,35	0,37	0,12
	Dureté Rockwell (échelle R) (11)	95.	99	99	107
	Résistance au choc Izod (daN.cm/cm) (12)	3,9	3,5	3,4	1,1
(6)	Résistance à la rupture (daN/mm ²) (13)	2,27	2,48	2,47	2,79
	Allongement (%) (14)	4,2	2,8	2,8	1,0

Key: 1 Example 4
2 Comparative example
3 Carbon black of the invention
4 Carbon black
5 Composition (parts by weight)
6 Physical properties of the compositions
7 Resin based on styrene
8 Carbon black
9 Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
10 Melt-flow index (g/10 min)
11 Rockwell hardness (R scale)
12 Izod impact strength (daN \cdot cm/cm)
13 Breaking resistance (daN/mm 2)
13 Elongation (%)

Example 7 and Comparative Examples 10 and 11

The carbon black obtained in Example 1 is added to chloroprene rubber and kneaded with it in the proportions mentioned in Table V. The physical properties of the compositions thus obtained are indicated in Table V. For comparison, "Denka Black" and "Ketchen EC" shown in Table I are added and kneaded in the proportions specified in Table V.

Table V

	Proportions des composantes (parties en poids)	(1) Exemple 5	Exemple comparatif (2)	
		③ Noir de carbone de l'invention	10 Denka Black	11 Ketchen EC
④	Caoutchouc de chloroprène (M-40) ⑥	100	100	100
	Acide stéarique ⑦	1	1	1
	Nokusera CZ	1	1	.1
	MgO	4	4	4
	ZnO	5	5	5
	Sansera	0,5	0,5	0,5
	Noir de carbone ⑧	30	30	15
⑤	Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⑨	25	406	21
	Viscosité Mooney ML 1 + 4 (100°C) ⑩	66	70	100
	Résistance à la traction (daN/cm^2) ⑪	183	209	241
	Allongement (%) ⑫	500	470	330
	Dureté (%) ⑬	67	70	72
	Allongement permanent par compression (%) ⑭	25	27	28
	Module d'élasticité (%) ⑮	45	42	37

Key: 1 Example 5
2 Comparative example
3 Carbon black of the invention
4 Proportions of the compositions (parts by weight)
5 Physical properties
6 Chloroprene rubber (M-40)
7 Stearic acid
8 Carbon black
9 Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
10 Mooney viscosity ML 1 + 4 (100°C)
11 Tensile strength (daN/cm²)
12 Elongation (%)
13 Hardness (%)
14 Permanent elongation by compression (%)
15 Elastic modulus (%)

In Table V, the following substances are used:

(1) Chloroprene rubber: "Denka Chloroprene Rubber M-40," registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.;

(2) Nokusera CZ: "Nokusera CZ," registered trademark, manufactured by Ouchi Shinko Co., Ltd. (agent for resistance to aging);

(3) Sansera: "Sansera-22", registered trademark, manufactured by Sanshin Kagaku Co., Ltd. (promotor of vulcanization).

The physical properties of the carbon black used in the examples of the present invention and the comparative examples and those of the compositions using this black are measured in the following way:

A. Physical properties of the carbon black

- (1) pH: standard JIS K 1469
- (2) specific surface area: BET method
- (3) iodine adsorption: standard JIS K 6221

B. Physical properties of the composition

- (1) volume resistivity.

The granulated products obtained are transformed into a plate measuring 2 x 70 x 20 mm using an injection molding press (automatic injection molding press of the screw type, type V-15-75 (V-15-75 model Screw Type Automatic Injection Molder) manufactured by Nippon Seikosho. The sample obtained is measured with a digital multimeter ("TR 6856," registered trademark, manufactured by Takeda Riken Co., Ltd.);

- (2) melt-flow index: standard JIS K 7210;
- (3) Rockwell hardness: standard JIS K 7202;
- (4) Izod impact strength: standard JIS K 7110;
- (5) Vicat softening point: standard JIS K 7206;
- (6) Breaking resistance and elongation: standard JIS K 7113;
- (7) Volume resistivity: Japan Rubber Association [sic]: standard SRIS 2301-1968;
- (8) Mooney viscosity: standard JIS K 6300;
- (9) The tensile strength, elongation, hardness, permanent elongation by compression and elastic modulus are all measured according to the standard JIS K 6301.

Preparation and measurement of kneaded carbon black samples

- (1) 100 parts of EVA resin are kneaded with one part of an agent for resistance to aging ("Nokuraku 630F," registered

trademark, manufactured by Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd.) and 30 parts of the carbon black, using a test kneader ("Laboplastograph R-60," registered trademark, manufactured by Toyo Seisakusho Co., Ltd.) at 120°C for 10 min with a speed of rotation of the blades of 60 rpm, in order to obtain a sample in this way.

(2) The volume resistivity of the sample is measured by determining the electrical resistance of a 2 mm × 20 mm × 70 mm plate with a digital multimeter ("TR 6856," registered trademark, manufactured by Takeda Riken Co., Ltd.), said plate being obtained by pressing the sample under a pressure of 100 daN/cm² while heating it to 145°C.

(3) The melt-flow index is measured according to the standard JIS K 7210 at a temperature of 190°C under a load of 5 kg.

As shown by Table VI, with the carbon black prepared according to the present invention, its conductivity can be improved considerably without causing great changes in the pouring ability expressed in terms of melt-flow index.

In the following examples, the percentages and the parts are indicated in terms of weight.

Example 8

As carbon black and as carbon source substance, one uses respectively acetylene black (50% compressed article, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) and finely divided polyvinyl chloride ("Sumilit EX-A," registered trademark, manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyo Co., Ltd.). 25 g of polyvinyl chloride are mixed with 100 g of acetylene black and granulated wet in a "Henschel" (registered trademark) kneader with addition of water.

The particles obtained are in the form of 1-5 mm spheres. After drying, the particles are loaded in a container which is in turn placed in an electric furnace, in which nitrogen is run, where they are maintained at 1300°C for 1 h. Then the container is removed from the electric furnace and cooled as is to room temperature. By this thermal treatment, one obtains 105 g of carbon black from the 125 g of starting mixture.

30 parts of the carbon black thus obtained are kneaded with 100 parts of ethylene/vinyl acetate copolymer ("NUC-3145," registered trademark, EVA resin manufactured by Nippon Yunika Co., Ltd.) in order to obtain a sample whose volume resistivity and melt-flow index (designated simply by MFR) are indicated in Table VI. For comparison, Table VI also shows the measurements done on a sample of acetylene black treated at 900°C, one which was not treated at all, and one treated at 1300°C for 60 min in a similar manner without having added a carbon source substance.

Table VI

(5)

Expérience N.	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique		Quantité résiduaire de la substance source de carbone (g pour 100 g de noir de carbone) (7)	Mélange broyé de résine EVA - 30 PHR (8)	Résistivité transversale (9)	MFR g/10 min.
		Type	Quantité ajoutée pour 100 g de noir de carbone (g) (4)	Temp. °C	Durée min. (6)				
1	Noir d'acétylène (10)	Chlorure de polyvinyle (11)	25	1300	60	5	7,1	2,6	
2	Noir d'acétylène (10)	Chlorure de polyvinyle (11)	25	900	60	5,3	179	2,5	
3	Noir d'acétylène (10)	-	-	1300	60	-	53	2,2	
4	Noir d'acétylène (10)	-	-	-	-	-	64	2,8	

(12)

* Exemple comparatif

Key: 1 Experiment No.
2 Carbon black
3 Carbon source substance
4 Quantity added per 100 g of carbon black (g)
5 Conditions of the thermal treatment
6 Duration, min
7 Residual quantity of carbon source substance (g per
100 g of c carbon black)
8 Crushed mixture of EVA resin - 30 PHR
9 Volume resistivity
10 Acetylene black
11 Polyvinyl chloride
12 Comparative example

The preparation and measurement of the kneaded sample of carbon black are done in the following way:

(1) The sample is prepared by kneading together 100 parts of EVA resin, 1 part of agent for resistance to aging ("Nokurakku [sic] 630F," registered trademark, manufactured by Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd.) and 30 parts of carbon black, in test crushing apparatus ("Laboplastograph R-60," registered trademark, manufactured by Toyo Seisakusho Co., Ltd.) at a temperature of 120°C for 10 minutes, the speeds of the blades being 60 rpm.

(2) The volume resistivity of the sample obtained is measured by pressing it at a temperature of 145°C under a pressure of 100 daN/cm² in order to obtain a plate measuring 2 x 20 x 70 mm plate and determining the electrical resistance of this plate with a digital multimeter (TR-6856, registered trademark, manufactured by Takeda Riken Co., Ltd.).

(3) The melt-flow index is measured at a temperature of 190°C under a load of 5 kg according to the standard JIS K 7210.

With the carbon black prepared according to the present invention, its electrical resistance can be improved considerably without causing great change in the pouring ability represented by the melt-flow index as shown by Table VI. Table VII gives the quantity of the carbon black samples of Experiment Nos. 1, 3 and 4, which is necessary for obtaining an EVA resin with a volume resistivity of $10 \Omega \cdot \text{cm}$, and the melt-flow index of this resin.

Table VII

(1) Expérience N°	(2) Quantité de noir de carbone pour obtenir une résistivité transversale de 10 Ω·cm	(3) MFR de la résine EVA ayant une résistivi- té transversale de 10 Ω·cm (g/10 min.)
5	25	3,2
6*	44	0,10
7*	46	0,10

(4)* Exemple comparatif

- Key: 1 Experiment No.
2 Quantity of carbon black for obtaining a volume resistivity of $10 \Omega \cdot \text{cm}$
3 MFR of the EVA resin having a volume resistivity of $10 \Omega \cdot \text{cm}$ (g/10 min)
4 Comparative example

It results from the improvement of the ability of the carbon black to confer conductivity, obtained by the process of the present invention, that it is possible to decrease considerably the quantity of carbon black necessary for obtaining a resin in which it is incorporated having the same volume resistivity. For this reason, it is possible to obtain a resin composition with an excellent pouring ability and consequently a good ability to be worked.

Example 9

The process of Example 8 is repeated except that one uses as carbon black "Ketchen EC" (manufactured by Nippon EC Co., Ltd.) modified carbon by-product and "Vulcan XC-72" (manufactured by Cabot Co., Ltd., U.S.) (special conductive furnace carbon black). The carbon black thus obtained is kneaded with the EVA resin in order to obtain samples, whose volume resistivity and melt-flow index are indicated in Table VIII.

Table VIII

Expérience N.	Noir de carbone	Substance source de carbone	Condition du traitement thermique	Quantité résiduaire de la substance source de carbone (g) pour 100 g de noir de carbone	Résine EVA				
					Type	Quantité (g) ajoutée pour 100 g de noir de carbone	Temp. °C	Durée min.	Quantité de noir de carbone en PHR
8	Ketchen EC	Chlorure de ⁽¹²⁾ vinyle	25 13 00	60	5,1	10	8,7		8,0
9*	Ketchen EC	-	0 -	-	-	10	19,4		10,0
10	Vulcan XC-72	Chlorure de ⁽¹²⁾ vinyle	25 13 00	60	4,9	30	9,1		2,8
11*	Vulcan XC-72	-	0 -	-	-	30	13,4		3,8

(13)

* Exemple comparatif.

Key: 1 Experiment No.
2 Carbon black
3 Carbon source substance
4 Quantity (g) added per 100 g of carbon black
5 Conditions of the thermal treatment
6 Duration, min
7 Residual quantity of carbon source substance (g per
100 g of carbon black)
8 EVA resin
9 Quantity of carbon black in PHR
10 Volume resistivity
11 MFR g/10 min
12 Polyvinyl chloride
13 Comparative example

As shown by Table VIII, the carbon black by-product and the furnace black treated according to the present invention show an improved ability to confer conductivity without producing any great reduction of the pouring ability.

Example 10

The process of Example 8 is repeated except that the acetylene black used in Example 8 is used as carbon black and the carbon source substance used consists of polystyrene (QP-2B, registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), polyvinyl alcohol (K-24E, registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), polyacrylonitrile (prepared from acrylonitrile (reagent) by polymerization in aqueous suspension), a polyvinyl chloride emulsion ("Zeon 351," registered trademark of Nippon Zeon Co., Ltd.), and an asphalt emulsion (PK-4, registered trademark of Toa Doro Kogyo Co., Ltd.).

The acetylene black is mixed with the polyvinyl chloride emulsion and the asphalt emulsion, diluting the emulsion with water in a quantity such that this emulsion has the water content necessary for granulation; then, one adds the emulsion thus diluted to the acetylene black, and the whole is granulated directly. The quantity of emulsion added to the acetylene black is determined on the basis of the solids content in the emulsion. The thermal treatment is carried out under the conditions specified in Table IX. According to Example 8, 30 parts of the carbon black thus obtained are kneaded with 100 parts of EVA resin. Table IX gives the volume resistivity and the melt-flow index of the samples thus prepared.

Table IX

Expérience N° ①	Noir de carbone ②	Substance source de carbone ③		Condition du traitement thermique ⑤		Quantité ré- siduaire de la substance source de carbone (g pour 100 g de noir de carbone) ⑦	Mélange broyé de résine EVA -30 PHR ⑧	Résistivité transversale ⑨	MFR g/10 min. ⑩
		Type	Quantité en (g) ajoutée pour 100 g de noir de ④ carbone	Temp. °C	Durée min. ⑥				
12	Noir d' acétylène	Polysty- rène ⑪	25	1500	30	12,7	9,8	3,4	
13	Noir d' acétylène	Polysty- rène ⑪	50	1500	30	20,0	9,9	3,4	
14	Noir d' acétylène	Alcool polyvi- nylique ⑫	25	1500	30	3,0	15,4	3,6	
15 ⑬	Noir d' acétylène	Alcool polyvi- nylique ⑫	50	1200	30	9,8	9,6	4,7	
16	Noir d' acétylène	Polya- crylo- nitrile	25	1500	30	6,8	18,4	3,9	
17	Noir d' acétylène	Emulsion ⑬ de chlo- rure de po- lyvinyle	25	1300	60	5,1	8,8	2,8	
18	Noir d' acétylène	Emulsion d'asphalte ⑭	25	1300	60	5,2	6,5	3,3	

Key: 1 Experiment No.
2 Carbon black
3 Carbon source substance
4 Quantity in (g) added per 100 g of carbon black
5 Conditions of the thermal treatment
6 Duration, min
7 Residual quantity of carbon source substance (g per
100 g of carbon black)
8 Crushed mixture of EVA résin - 30 PHR
9 Volume resistivity
10 Acetylene black
11 Polystyrene
12 Polyvinyl alcohol
13 Polyvinyl chloride emulsion
14 Asphalt emulsion

Example 11

The carbon black designated in tests No. 1 and 3* in Example 8 is kneaded with a polypropylene resin (BJHHJ, registered trademark, manufactured by Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.) in order to obtain samples whose volume resistivity, melt-flow index and Izod impact strength are measured.

(1) The samples are prepared by placing the starting materials in a Banbury kneader with a capacity of 5 L and a filling level of 80%, then kneading at 50 rpm for 1 min, then at 70 rpm for 4 min. The temperature is 200-250°C. The kneaded samples are passed through a cylinder maintained at 164°C and transformed into sheets with a thickness of 5-7 mm, which are in turn cut up, crushed and granulated.

(2) The sample for the measurement of the volume resistivity is prepared by molding the granules with an injection molding press (injection molding press of the type V-15-75 manufactured by

Nippon Seikosho Co., Ltd.) into plates measuring 2 x 120 x 120 mm, and cutting them into blocks measuring 2 x 20 x 70 mm. The measurement is done according to Example 6.

The samples for the measurement of the Izod impact strength are prepared by molding the granules with an injection molding press, cutting up and making a V-shaped notch in the products thus molded, and treating the notched products in standardized form and with the dimensions mentioned in the standard JIS K 7110. The injection molding press is maintained at 180-230°C in its screw part and at 80°C in its mold part. The measurement is done according to the standard JIS K 7110.

Table X

Expérience N° ⁽¹⁾	Noir de carbone ⁽³⁾	Composition de résine PP ⁽²⁾			Résistance au choc Izod ⁽⁷⁾
		Quantité de noir de carbone en PHR ⁽⁴⁾	Résistivité transversale ⁽⁵⁾	MFR g/10 min. ⁽⁶⁾	
19	Noir d' acétylène ⁽⁸⁾	30	6,6	2,6	7,7
20*	Noir d' acétylène ⁽⁸⁾	30	17,1	2,6	5,4

* Exemple comparatif.
⁽⁹⁾

- Key: 1 Experiment No.
2 Composition of the PP resin
3 Carbon black
4 Quantity of carbon black in PHR
5 Volume resistivity
6 MFR g/10 min
7 Izod impact strength
8 Acetylene black
9 Comparative example

Examples 12-16 and Comparative Examples 12-15

A granulated mixture containing 30 parts by weight of vinyl chloride resin powder (sold under the registered trademark of "Denka Vinyl SS-110S" by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 100 parts by weight of acetylene black (sold under the registered trademark of "Acetylene Black Powder" by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) and 180 parts by weight of water is treated at 1300°C in order to obtain thermally cracked carbon.

The cracked carbon, the polymer and carbon fibers are kneaded together in the proportions specified in Table XI. More specifically, per 100 parts by weight of polymer, one adds 0.5 part by weight of 2,6-dibutyl-4-methylphenol (BHT) and 0.5 part by weight of tri(nonylphenyl)phosphite, both used as antioxidant, and 1 part by weight of zinc stearate used as lubricant. The resulting mixture is kneaded for 8 min in a Banbury kneader maintained at 150°C; then the cracked carbon is added and kneaded for 2 min. The composition thus obtained is transformed into sheets using an 8-in cylinder (approximately 20.32 cm), sheet which is in turn crushed for measuring the melt-flow index and its volume resistivity. The results are indicated in Table XI.

Note 1:

(1) Polystyrene: "Denka Polystyrene HIS-3," registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (impact resistant, extremely pourable type).

(2) ABS: "Denka ABSOF," registered trademark, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (extremely pourable type).

(3) Block polymer SB: Block styrene-butadiene copolymer sold under the registered trademark of "Denka STR 1602" by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.

(4) Carbon by-product: "Ketchen EC," registered trademark, manufactured by Nippon EC Co., Ltd.

(5) Carbon fibers: based on PAN: fibers cut 3 mm long, sold under the registered trademark of "Treka T-008A-003" by Toray Co., Ltd. Based on pitch: Graphitized cut fibers 3 mm long, sold under the registered trademark of "Treka C-203S" by Kureha Kagaku Kogyo Co., Ltd.

Note 2:

The mark X indicates that kneading is impossible.

Note 3:

The melt-flow index and the volume resistivity are measured according to the following processes:

(1) Melt-flow index: Measured at a temperature of 200°C under a load of 5 kg according to the standard JIS K 7210.

(2) Volume resistivity: A sheet is pressed at 180°C under a pressure of 100 daN/cm² in order to obtain a plate measuring 2 x 20 x 70 mm which is then subjected to measuring with a digital multimeter ("TR 6856," registered trademark, manufactured by Takeda Riken Co., Ltd.).

Table XI

		Proportion de la matière de départ	Polymère (5)	(1) Exemple					(2) Exemple comparatif			
(3)	(6)			12	13	14	15	16	12	13	14	15
Propriétés des compositions	(7)	Polystyrène (8)	75	75	75	75		75	75	75		
							75				75	
		ABS										75
		Polymère séquencé SB (9)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
			17,5	30	37,7	33,3	21				55	
		Noir de carbone (10)							15	10		15
		Fibres de carbone (11)										
		Base PAN (12)	7,5	13,9	16,1			9	5	5		9
		Base poix (13)				33,5						
		Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$) (14)	3,1	0,4	0,1	0,2	5	X	X	1,0	X	
		Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.) (15)	2,6	0,3	0,059	0,091	0,090	ne coule pas				

Key: 1	Example
2	Comparative example
3	Proportion of the starting material
4	Properties of compositions
5	Polymer
6	Carbon black
7	Carbon fibers
8	Polystyrene
9	Block polymer SB
10	Thermally cracked carbon
11	Carbon by-product
12	Based on PAN
13	Based on pitch
14	Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
15	Melt-flow index (g/10 min)
16	Does not pour

Examples 17-19 and Comparative Examples 16-18

Electrically conductive compositions are prepared by kneading the cracked carbon used in Examples 12 to 16 with the constituents mentioned in Table XII, in the proportions specified there.

In Examples 17 and 18 as well as in Comparative Examples 16-17, the kneading is done at room temperature with a Banbury kneader, and sheets are formed with a cylinder. The sheets are subjected to vulcanization under a press at 150°C for 25 min in order to obtain a thickness of 1.5 mm. In Example 17 and Comparative Example 18, the kneading is done at a temperature of 120°C with a Banbury kneader, and the vulcanization under a press is done at 180°C, the other factors being equal. The physical properties of the 2-mm-thick plates obtained are indicated in Table XII.

Table XII

		Exemple (1)			Exemple comparatif (2)		
		17	18	19	5	6	7
(3)	Cacouthouc de chloroprène (5)	100			100		
	Styrène-butadiène (6)		100			100	
	Copolymère éthylène/acétate de vinyle (7)			100			100
	Acide stéarique (8)	1	1		1	1	
	Agent pour résistance au vieillissement A (9)	1			1		
	Agent pour résistance au vieillissement B (10)		1			1	
	Soufre (11)		1,75			1,75	
	MgO	4			4		
	ZnO	5	3		5	3	
	Promoteur de vulcanisation (12)				30	30	30
(4)	Noir d'acétylène (13)						
	Carbone craqué par voie thermique (14)						
	Fibres de carbone (Treka-008A-003) (15)	5	5	5			
	Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$) (16)	5	3	2	406	914	338
	Viscosité Mooney MLL+4 (100°C) (17)	65	68		70	68	
	Résistance à la traction (daN/cm^2) (18)	205	240	115	209	246	122
	Allongement (%) (19)	505	680	510	470	650	480
	Dureté (20)	65	60		70	62	
	Allongement permanent par compression (%) (21)	27	64		27	64	
	Module d'élasticité (kg) (22)	42	50		42	51	

Key: 1	Example
2	Comparative example
3	Proportion of the starting material (parts by weight)
4	Properties of the compositions
5	Chloroprene rubber
6	Styrene-butadiene
7	Ethylene/vinyl acetate copolymer
8	Stearic acid
9	Agent for resistance to aging A
10	Agent for resistance to aging B
11	Sulfur
12	Vulcanization promotor
13	Acetylene black
14	Thermally cracked carbon
15	Carbon fibers (Treka-008A-003)
16	Volume resistivity
17	Mooney viscosity ML 1 + 4 (100°C)
18	Tensile strength
19	Elongation
20	Hardness
21	Permanent elongation by compression
22	Elastic modulus

Note 1:

- (1) Chloroprene rubber: "Denka Chloroprene Rubber M-40," registered trademark manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.
- (2) Styrene-butadiene rubber: "Nipporu 1502," registered trademark manufactured by Nippon Zeon Co., Ltd.
- (3) Ethylene-vinyl acetate copolymer: "NUC-3145," registered trademark manufactured by Nippon Nika Co., Ltd.
- (4) Agent for resistance to aging A: "Nokurakku 224," registered trademark manufactured by Ouchi Shinko Co., Ltd.
- (5) Agent for resistance to aging B: "Nokusera-OZ," registered trademark manufactured by Ouchi Shinko Co., Ltd.

(6) Vulcanization promotor: "Sansera-22" (main ingredient 2-mercaptoimidazoline), registered trademark manufactured by Sanshin Kagaku Ltd.

(7) Carbon fibers: "Treka T-008A-003," registered trademark manufactured by Toray Co., Ltd.

Note 2:

The physical properties of the compositions are determined by the following methods:

(1) Volume resistivity: Measured at 200°C under a load of 5 kg according to the standard JIS K 7210.

(2) Mooney viscosity: measured according to the standard JIS K 6300.

(3) The tensile strength, elongation, hardness, permanent elongation by compression and elastic modulus are all measured according to the standard JIS K 6301.

Claims

1. A carbon black having an excellent electrical conductivity, which is obtained by thermal treatment of a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not lower than 1000°C, and which has a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g.

2. A carbon black having an excellent electrical conductivity, which is obtained by thermal treatment of a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not

lower than 1000°C, and which has a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g and which exhibits a given X-ray diffraction image.

3. An electrically conductive composition in which, per 100 parts by weight of synthetic resin and/or of a material of the rubber type, 5-100 parts by weight of carbon black are added, obtained by thermal treatment of a mixture of carbon black with a polymer and/or a bituminous substance which can be essentially transformed into carbon at a temperature not lower than 1000°C, said carbon black exhibiting a pH not less than 9, a specific surface area of 40-70 m²/g, and an iodine adsorption of 50-80 mg/g.

4. An electrically conductive composition containing 5-100 parts by weight of carbon black according to Claim 1, and 1-100 parts by weight of carbon fibers per 100 parts by weight of a polymer.

5. A process for the preparation of an electrically conductive carbon black, characterized by the fact that it consists of granulating a starting carbon black and a carbon source substance, mixing the products thus granulated, and thermally treating the mixture thus obtained at a temperature of 1000-2000°C in a nonoxidizing atmosphere.

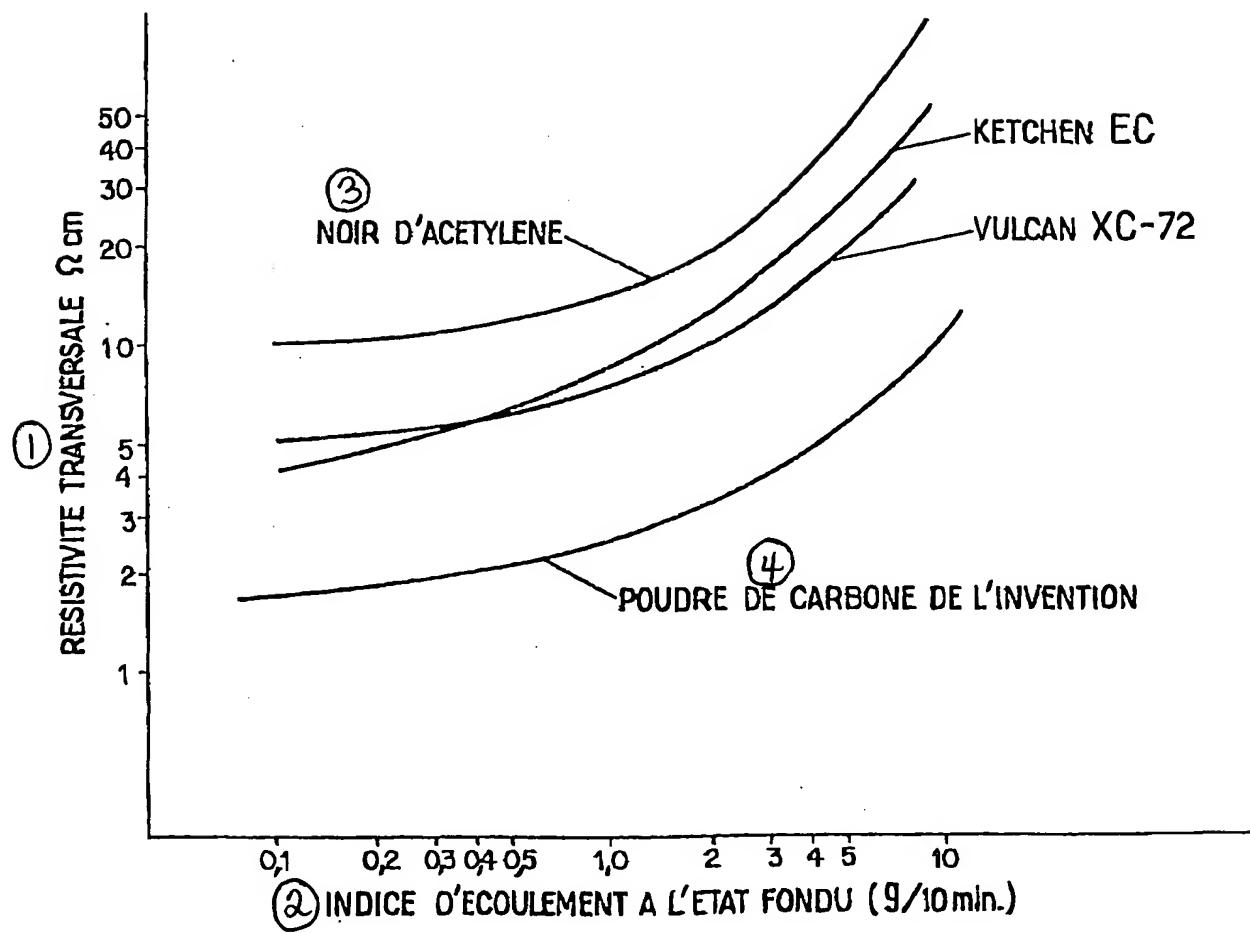


Figure 1

Key: 1 Volume resistivity $\Omega \cdot \text{cm}$
2 Melt-flow index (g/10 min)
3 Acetylene black
4 Carbon powder of the invention

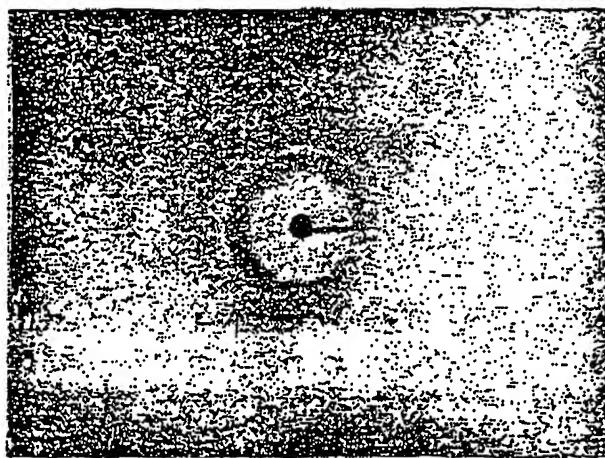


Figure 2-1. X-ray diffraction image of acetylene black

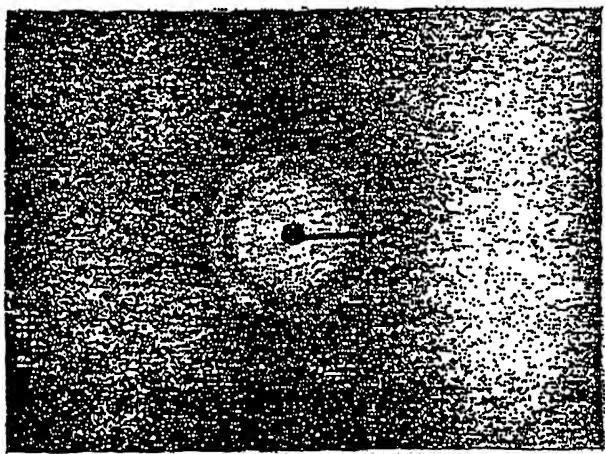


Figure 2-2. X-ray diffraction image of Vulcan XC-72



Figure 2-3. X-ray diffraction image of Ketchen EC

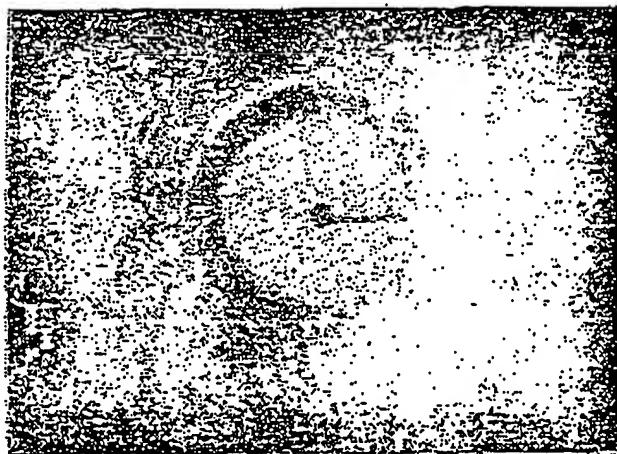


Figure 2-4. X-ray diffraction image of the carbon black obtained by the present invention